Zur Kenntnis der Katalyse in heterogenen Systemen. Die Zersetzung des Chromochlorürs an Platinblech.

Von

Dr. Kasimir Jablczynski.

Zur Kenntnis der Katalyse in heterogenen Systemen. Die Zersetzung des Chromochlorürs an Platinblech.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

ACAD. LIBRAT. BIBL.

vorgelegt von

Kasimir Jablczynski

aus Warschau.

Freiburg (Schweiz)

St.-Paulus-Druckerei.

1908

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545315_0008

Die vorliegende Arbeit habe ich im chemischen Universitäts-Laboratorium zu Heidelberg in den Jahren 1906-1907 ausgeführt. Es sei mir gestattet, Herrn Professor Dr. G. Bredig, auf dessen Anregung diese Arbeit vorgenommen wurde, für seinen wertvollen Beistand meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

INHALT

		Seite
1.	Historische Einleitung	7
2.	Bereitung und Analyse von $CrCl_2$	14
3.	Bereitung und Analyse von $CrCl_3$	19
4.	Die Platinbleche und das Platinieren	19
5.	Apparat	20
6.	Ausführung der Versuche	22
7.	Katalysiert Quecksilber ?	24
8.	Zersetzt sich $CrCl_2$-Lösung von selbst ?	26
9.	Ordnung der Reaktion	26
10.	Das stetige Vergiften des Platinbleches und dessen Reaktivierung	29
11.	Die Aktivität des unplatinierten und des frisch platinierten Platinbleches	31
12.	Flüssigkeitsvolumen und Reaktionskonstante	34
13.	Abhängigkeit der Konstante von der Rührgeschwindigkeit	37
14.	Temperaturkoeffizient	41
15.	Einfluß der Salzsäurekonzentration	48
16.	Zusatz von Chloriden	53
17.	Versuche mit $CrCl_3$-Zusatz	58
18.	Änderung der $CrCl_2$-Anfangskonzentration	61
19.	Einfluß von Nichtelektrolyten	65
20.	Dicke δ der Diffusionsschicht	74
21.	Gifte	78
22.	Versuche mit kolloidalem Iridium	100
23.	Zur Erklärung der Platinwirkung	102
24.	Die Abnutzung des Platinbleches	109
25.	Zusammenfassung der Ergebnisse	111

1. Historische Einleitung.

Die kinetische Verfolgung der Prozesse zwischen festen und flüssigen Phasen, speziell die Auflösung von festen Stoffen, haben de la Rive [1], C. M. Guldberg und P. Waage [2], J. J. Boguski [3], W. Spring [4] und viele andere studiert. Erst in neuerer Zeit ist es Arthur A. Noyes und W. R. Whitney [5] gelungen, für die Geschwindigkeit der Auflösungsprozesse einen scharf mathematischen Ausdruck aufzustellen und denselben experimentell gut zu verifizieren ; sie hatten dabei die Ansicht zu Grunde gelegt, « daß die feste Substanz stets mit einer unendlich dünnen Schicht ihrer gesättigten Lösung umgeben ist, und daß der Vorgang in einer Diffusion aus dieser Schicht in den übrigen Teil der Lösung besteht, welche Lösung durch die Umrührung homogen gehalten wird. Dann wird offenbar nach dem bekannten Diffusionsgesetze die Auflösungsgeschwindigkeit proportional sein der Differenz zwischen der Konzentration der gesättigten und derjenigen der zur Zeit vorhandenen Lösung ». Diese Ansicht drückten A. A. Noyes und W. R. Whitney durch die logarithmische Gleichung :

$$\text{I.} \quad 0{,}4343\ k = \frac{1}{t} \log \frac{C}{C - c}$$

[1] An. chem. phys. **43,** 425 (1830).

[2] Unters. über die chem. Affin. Ostwald's Klass. **104** (1864).

[3] Ber. **9,** 1442, 1599 und 1646 (1876).

[4] Zeit. phys. Chem. **1,** 209 (1887) und **2,** 13 (1888).

[5] Zeit. phys. Chem. **23,** 689 (1897).

aus, worin **C** die Konzentration der Sättigung und **c** die Konzentration der äußeren gerührten Lösung zur Zeit t bedeuten. Die vorstehende Gleichung war von beiden Autoren durch die Auflösungsprozesse von Benzoësäure und Bleichlorid nachgeprüft und bestätigt gefunden worden ; dabei hatten sie die Konstanz der Rührgeschwindigkeit als notwendig erachtet.

Die von A. A. Noyes und W. R. Whitney aufgestellte Gleichung prüften weiter L. Bruner und St. Tołłoczko [1] durch Auflösungsversuche mit einigen organischen Säuren, Gyps und Acetanilid und bestätigten sowohl die Richtigkeit der Gleichung, als auch die Abhängigkeit der Konstante von der Rührgeschwindigkeit.

Gleichzeitig erschienen die Arbeiten von K. Drucker [2], in denen dieser Forscher eine Proportionalität zwischen der Geschwindigkeitskonstante k der Auflösung und dem Volumen der Lösung experimentell nachwies. Zur Erklärung des Einflusses der Rührgeschwindigkeit setzt K. Drucker voraus, daß die an dem festen Körper adhärierende, ruhende Schicht nicht unendlich dünn ist, und daß in dieser Schicht ein Konzentrationsgefälle der sich lösenden Substanz herrscht. Unmittelbar am festen Stoffe ist die Flüssigkeit gesättigt ; von da nimmt die Konzentration langsam ab, und in der Grenzschicht zwischen der ruhenden Schicht und der in stetiger Bewegung gehaltenen Außenflüssigkeit besteht ein rapider Konzentrationsabfall. Dem letzteren ist die Auflösungsgeschwindigkeit proportional. Wird nun das Mischen intensiver,

[1] Zeit. phys. Chem. **35,** 283 (1900). Zeit. anorg. Chem. **28,** 314 (1901); **35,** 23 (1903) und **56,** 58 (1907).

[2] Zeit. phys. Chem. **36,** 173 und 693 (1901).

so vermindert sich die Dicke der ruhenden Schicht und vergrößert sich der Konzentrationsabfall, somit auch die Geschwindigkeit der Auflösung. « Allerdings — schreibt K. Drucker weiter — wird man die praktische Bedeutung dieser Veränderlichkeit wohl nicht hoch ausschlagen ». Sie wurde dann von diesem Autor ganz vernachlässigt. Die Anschauung von einer rapiden Abnahme der Konzentration zwischen der ruhenden Schicht und dem Außenvolumen hatte K. Drucker dazu geführt, sich gegen die Diffusion als Grundphänomen in Auflösungsprozessen zu erklären und die logarithmische Gleichung für diese Fälle in Abrede zu stellen ; dies stand aber den meisten Tatsachen entgegen.

Aufklärend hierüber wirkte schließlich die Auffassung von W. Nernst [1]. Nach diesem Forscher haftet am festen Körper ebenfalls eine ruhende, nicht unendlich dünne Schicht ; an der Grenzfläche, zwischen festem, sich lösendem Körper und Lösung herrscht, ähnlich wie A. A. Noyes und W. R. Whitney angenommen hatten, in jedem Augenblicke eine Sättigung ; von da an ins Innere der Flüssigkeit hinein vermindert sich die Konzentration, bis sie endlich mit der im Außenvolumen herrschenden Konzentration zusammenfällt ; es besteht somit *kein* rapider, sondern ein allmähliger Konzentrationsabfall an der Trennungsfläche zwischen der ruhenden Schicht und der sich bewegenden Lösung. Hiernach wird « die Auflösungsgeschwindigkeit des Krystalls lediglich durch die Diffusionsgeschwindigkeit des an der Grenzschicht in der gesättigten Lösung befindlichen Stoffes in das Innere der Lösung hineinbedingt » [1].

[1] Zeit. phys. Chem. **47,** 52 (1904).

Dieselbe Anschauungsweise gilt, wenn wir es nicht nur mit einer einfachen Auflösung, sondern auch mit einem chemischen Prozesse zu tun haben, wie es z. B. bei der Auflösung von Magnesia in Säuren der Fall ist; hier diffundiert die Säure nach der festen Phase hin. « Die Auflösungsgeschwindigkeit der Magnesia — schreibt W. Nernst weiter — hängt also lediglich von der Geschwindigkeit ab, mit der Salzsäure an die Trennungsfläche von Magnesia und Lösung gelangt ». Es wird dabei angenommen, daß die chemische Reaktion sich sehr rasch (praktisch unendlich schnell) abspielt; somit ist der ganze Vorgang als ein Diffusionsprozeß zu erklären, der sich durch eine mit der von A. A. Noyes und W. R. Whitney aufgestellten identischen Gleichung I ausdrücken läßt.

Die Konstante k dieser Gleichung ist nach W. Nernst, entsprechend der obigen Vorstellung, direkt proportional der Oberfläche **O** der festen Phase, sowie der Diffusionskonstante **D** des diffundierenden Körpers und umgekehrt proportional der Dicke δ der in Ruhe befindlichen Schicht und dem Volumen **W** der Lösung. Also :

$$\text{II.} \qquad k = \frac{O.D}{\delta.W} \quad .$$

Diese Abhängigkeit wurde von E. Brunner [1] im allgemeinen bestätigt und zwar nicht nur für einfache Auflösungsvorgänge (z. B. Benzoësäure in Wasser), sondern auch für chemische Prozesse (Auflösung von Magnesia, Marmor, Magnesium, Zink in

[1] Zeit. phys. Chem. **47,** 56 (1904); **51,** 95 und 494 (1905); **56,** 321 (1906) und **58,** 1 (1907).

Säuren), sowie für elektrolytische Prozesse (Reduktion von Jod an der Kathode). Die Richtigkeit der oben entwickelten Anschauung wurde auch von W. Nernst und E. S. Merriam [1] bei Reststromuntersuchung, sowie von O. Sackur [2] für den Vorgang der anodischen Auflösung von Wasserstoff bewiesen.

Komplizierter sind die Fälle, in welchen die chemische Reaktion nicht so schnell, wie es oben vorausgesetzt war, sondern mit einer Geschwindigkeit gleicher Größenordnung wie die Diffusion verläuft. Solcher Fälle sind nur wenige bekannt, z. B. die Auflösung von Arsenik [3]. Wird endlich die Geschwindigkeit der chemischen Reaktion viel kleiner, als die der Diffusion, so tritt der letztere Vorgang ganz in den Hintergrund, wie es H. Goldschmidt [4] bei der Hydrolyse des in Wasser suspendierten Esters beobachtet hatte.

Die Allgemeinheit der Nernst'schen Auffassung zur Erklärung der Vorgänge in heterogenen Systemen ließ vermuten, daß diese auch für den Fall der *Katalyse* am Platinbleche Geltung haben würde. Es war schon früher von G. Bredig und R. Müller von Berneck [5] die logarithmische Gleichung I für den Vorgang einer katalytischen H_2O_2 Zersetzung mittels kolloidal gelöster Metalle experimentell aufgestellt worden, was jetzt als eine notwendige Folge der oben entwickelten Theorie zu ersehen ist, da kolloidale

[1] Zeit. phys. Chem. **53,** 235 (1905).
[2] Zeit. phys. Chem. **54,** 641 (1906).
[3] E. Brunner. Zeit. phys. Chem. **51,** 494 (1905).
[4] Zeit. phys. Chem. **31,** 235 (1899).
[5] Zeit. phys. Chem. **31,** 258 (1899).

Metallösungen nach G. Bredig nichts anderes als Suspensionen fester Metallteilchen sind.

Der Fall einer katalytischen Zersetzung, speziell des Wasserstoffsuperoxyds, an Platinblechen mit Sauerstoffentwicklung wurde von J. Teletow [1] kinetisch untersucht und die Nernstsche Diffusionstheorie in diesem Falle bestätigt gefunden.

Auf Veranlassung von Prof. G. Bredig habe ich es übernommen, die katalytische Zersetzung von $CrCl_2$ an Platinblech, also einen Vorgang mit *Wasserstoff*entwicklung, zu untersuchen. Für die Beurteilung der katalysierenden Wirksamkeit des Platins ist dieser Fall von nicht geringer Bedeutung.

Chromchlorür wurde zuerst von Eug. Péligot [2] am Anfang des Jahres 1842 durch Einwirkung von Wasserstoff auf festes, violettes Chromchlorid bei Glühtemperatur hergestellt. Er war auch der erste, der *die Entwickelung von Wasserstoffgas in einer $CrCl_2$-Lösung* beobachtete, wenn in dieser Lösung durch Zufügen von $AuCl_3$ metallisches Gold abgeschieden wurde. Diese Reaktion gab Eug. Péligot als charakteristisch für $CrCl_2$-Lösungen an, ohne indessen auf den Chemismus der sich dabei abspielenden Vorgänge einzugehen.

Die Angabe über die *zersetzende Wirkung des blanken, sowie des platinierten Platinbleches auf $CrCl_2$-Lösungen* finden wir erst bei R. Peters [3], der dieses Phänomen als *katalytische* Beschleunigung

[1] Katalytische Reaktionsgeschwindigkeit in heterogenen Systemen. Dissertation 1906. Heidelberg. Zeitschrift f. Elektrochemie **12,** 582 (1906).

[2] An. chim. et phys. [3] **12,** 531 (1844).

[3] Zeit. phys. Chem. **26,** 217 (1898).

des Zersetzungsvorganges zwischen *Chromoion* und *Wasserstoffion :*

$$2\ Cr^{\cdot\cdot} + 2\ H^{\cdot} = 2\ Cr^{\cdot\cdot\cdot} + H_2$$

richtig erkannt hat.

Gleichzeitig wurde von M. Berthelot[1] konstatiert, daß eine ganz *neutrale* $CrCl_2$-Lösung sich jahrelang ohne Veränderung hält, was im Lichte der Peters'schen Deutung durch Mangel an H-Jonen erklärlich ist. Spurenhafte Anwesenheit von Säuren macht die Zersetzung, wie M. Berthelot bewiesen hat, bemerkbar.

Besonders eingehend beschäftigte sich T. Döring[2] mit dem $CrCl_2$. Er hat die Angaben von Eug. Péligot, R. Peters und M. Berthelot bestätigt und gefunden, daß in säurefreier Lösung sogar ausgeprägte Katalysatoren, wie Platinmohr, fein verteiltes Gold, praktisch ohne Wirkung sind. Eine solche Lösung zersetzt sich auch nicht durch Erhitzen auf 90°.

Außer Chromchlorür sind noch *andere Stoffe* bekannt, die sich in Lösung unter Wasserstoffentwicklung zersetzen. Es war nämlich schon von Zwenger[3], ferner von W. Manchot und J. Herzog[4] beobachtet worden, daß Kobaltocyankalium, $K_4Co(CN)_6$, in konzentrierter Lösung Wasserstoffgas frei macht und dabei in Kobalticyankalium, $K_3Co(CN)_6$, übergeht. Die Wasserstoffentwicklung kann auch in verdünnten Lösungen durch plati-

[1] C. r. **127,** 24 (1898).
[2] Journ. prakt. Chem. **66,** 65 (1902) und **73,** 392 (1905).
[3] A. **62,** 157.
[4] Ber. **33,** 1742 (1900).

niertes Platinblech hervorgerufen werden, jedoch verläuft die Reaktion recht träge.

Es wäre sehr interessant, die andern dem Chrom verwandten Metalle auf die Zersetzbarkeit ihren Oxydulformen durch Platin zu prüfen. Bei Molybdän existiert Chloromolybdänchlorid [1], das aber unlöslich in Wasser und luftbeständig ist. Dagegen macht *Wolframdichlorid* [2] beim Lösen in Wasser Wasserstoff frei und verwandelt sich in ein vierwertiges Salz. Wolframdichlorid ist an der Luft unbeständig, ebenso das $WoBr_2$, wogegen WoJ_2 durch Wasser nicht zersetzt wird.

Vom Uran können wir sagen, daß *Uransubchlorür*, UCl_3 [3], eine in Wasser sehr lösliche Verbindung darstellt, die in wässriger Lösung sehr bald unter H_2-Entwicklung in ein höherwertiges Salz übergeht.

Es ist noch vom *Titanchlorür* [4], $TiCl_2$, bekannt, daß dieser Körper beim Lösen in Wasser Wasserstoffgas entwickelt; seine verdünnte wässrige Lösung dagegen hält sich angeblich, ohne H_2 frei zu machen, und oxydiert sich nur langsam an der Luft.

Diese Stoffe werden vermutlich noch Gegenstand weiterer Untersuchungen im Heidelberger Laboratorium bilden.

2. Bereitung und Analyse von $CrCl_2$.

Die zur Bereitung von $CrCl_2$ bekannten Methoden sind folgende: 1. Einwirkung von trockenem Chlor-

[1] Dammer. Handbuch der anorg. Chem. Bd. III 601.
[2] Ibid. Bd. III, 642.
[3] Ibid. Bd. III, 687.
[4] Ibid. Bd. II, 1, 589.

wasserstoff [1] oder wässriger Salzsäure [2] auf metallisches Chrom, 2. Reduktion von festem $CrCl_3$ durch Wasserstoffgas [3] oder durch Salmiak [4], 3. Reduktion von gelöstem $CrCl_3$ durch Zink [5] und 4. Reduktion des gelösten $CrCl_3$ auf elektrolytischem Wege [6]. Ich wandte die dritte Methode an; das gebildete $CrCl_2$ führte ich zunächst in unlösliches Acetat über, das alsdann in Salzsäure gelöst und im Vakuum von Essigsäure und überschüssigem HCl befreit wurde.

Beschreibung des Verfahrens. 100 g $K_2Cr_2O_7$ wurden in einem Kolben (A. Fig. 1) durch Alkohol (ung. 60 g) und Salzsäure reduziert. Dann wurde die Flüssigkeit, ohne sie abzukühlen, mit granuliertem Zink (ca. 150 g) versetzt und die Reduktion zu Ende geführt, wobei der Wasserstoff durch die Seitenröhre nach außen entwich. Die Beendigung der Reaktion gibt sich durch die himmelblaue Farbe der Lösung und einen ganz weißen Schaum zu erkennen. Man läßt die Flüssigkeit noch einige Stunden stehen, um die überschüssige Salzsäure durch Zink möglichst abzustumpfen. Jetzt wird von den beim Lösen des

[1] Dammer, Hand. d. anorg. Chem. Bd. III, 526 (1893). J. Koppel, Zeit. an. Chem. **45,** 359 (1905).

[2] Hittorf, Zeit. phys. Chem. **25,** 729 (1898) und **30,** 481 (1899). W. Ostwald, Zeit. phys. Chem. **35,** 33 und 204 (1900). E. Brauer, Zeit. phys. Chem. **38,** 441 (1901) T. Döring, J. pr. Chem. **66,** 65 (1902) und **73,** 392 (1906).

[3] Dammer, Hand. III, 526. H. Moissan, An. chem. phys. [5] **25,** 401 (1882). T. Döring, oben cit.

[4] H. Moissan, oben cit.

[5] Dammer, oben cit. Loewel, An. chem. et phys. **40,** 42. H. Moissan, oben cit.

[6] A. Mazzucchelli, C. B. 1905, II, 294. Böhringer und Söhne, D. R. P. 115 463.

Zinks bleibenden Resten abfiltriert. Das Filtrieren geschieht am einfachsten in einem kugelförmigen Trichter **B** (Fig. 1), in dessen Inneres man eine perforierte Filterscheibe aus Porzellan oder Glas bringt; dann gießt man einen Brei aus einigen Fließpapierscheiben darauf und saugt das Wasser ab.

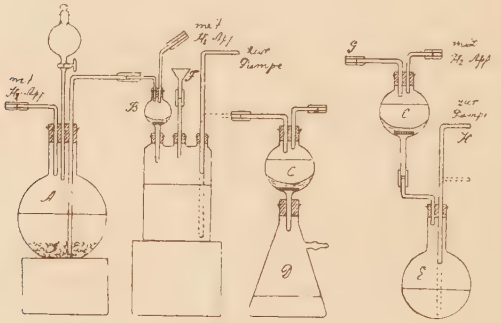

Fig. 1.

Zu der abfiltrierten $CrCl_2$-Lösung läßt man durch den Trichter **F** eine konzentrierte und filtrierte Lösung von Na-Acetat (ung. 300 g) zulaufen, bis der gebildete Niederschlag sich nicht mehr weiter vermehrt. Derselbe wird ebenso, wie oben, durch einen kugelförmigen Trichter **C** vom 500 cm^3 Inhalt abfiltriert. Den im Trichter gesammelten Niederschlag wäscht man solange mit Wasser, dem man etwas Essigsäure zugesetzt hat, bis das Waschwasser nur rötlich gefärbt abläuft. Darauf setzt man den Trichter **C** auf einen dickwandigen Rundkolben **E**, wie es aus der Fig. 1 zu ersehen ist, treibt die Luft aus **E** durch Wasserstoffgas aus, läßt ca. 50 cm^3 warme Salzsäure (3 T. konzentrierte Säure + 1 T. Wasser) durch **G** zufließen, überläßt alles 10-15 Minuten sich selbst und saugt die

blaue $CrCl_2$-Lösung in den Kolben **E**. Wenn man nur konzentrierte Salzsäure zusetzt, so bilden sich bläuliche Krystalle, die in konz. HCl unlöslich sind. Man fährt mit dem Zusatz von Säure so lange fort, bis alles gelöst ist. Die Lösung wird nun zur Entfernung von Essigsäure und überschüssiger Salzsäure im Vakuum bei etwa 80° zur Trockne abgedampft. Die zurückgebliebenen Krystalle von $CrCl_2$ werden in frischgekochtem Wasser gelöst und die Lösung in die vorbereitete Flasche **J** (Fig. 2) übergeführt. Natürlich müssen alle Operationen in einer H_2- oder CO_2-Atmosphäre ausgeführt werden.

Ich habe im Ganzen vier $CrCl_2$-Lösungen dargestellt, die mit I, II, III und IV bezeichnet sind. Nur das erste Präparat war nicht vollkommen zur Trockne abgedampft. Es wurden mit $CrCl_2$ I die Versuche bis Nr. 19 (incl.), mit $CrCl_2$ II von Nr. 20 bis Nr. 63, mit $CrCl_2$ III von Nr. 64 bis Nr. 100 und mit $CrCl_2$ IV von Nr. 101 bis Nr. 196 ausgeführt. Alle Lösungen hielten sich sehr gut, obgleich ich mit der Zeit eine gewisse Abnahme der sich entwickelnden H_2-Menge beobachtete, die möglicherweise durch die in das Gefäß eindringenden Spuren von Luft verursacht wurde.

Analyse. Den Gehalt an $CrCl_2$ berechnete man gasvolumetrisch aus der Menge des am Ende der Reaktion in Summa entwickelten Wasserstoffgases. Es wurde auch versucht, die Menge $CrCl_2$ jodometrisch zu bestimmen; dabei wurde die Beobachtung gemacht, daß die Reaktion zwischen $CrCl_2$ und J_2, wenn auch sehr schnell, so doch nicht momentan verläuft. Nach dem Eingießen von $CrCl_2$-Lösung in Jodlösung sammelt sich die erstere, als specifisch schwerere, am Boden des Gefäßes; man darf nur

sehr vorsichtig umrühren, da im anderen Falle ein Teil von $CrCl_2$ mit Luft in Berührung kommt, bevor alles $CrCl_2$ mit Jod umgesetzt ist. Wird die Flüssigkeit sofort nach dem Eingießen des Chromchlorürs stark durchgerührt, so beobachtet man im ersten Momente die blaue Farbe der Lösung; nach und nach geht die blaue Nuance des $CrCl_2$ in die rote Farbe des Jods über, was bedeutet, daß die Bindung von Jod durch Chromchlorür nur langsam stattfindet.

Die Molaritäten der Lösungen I, II, III und IV sind frisch nach ihrer Herstellung folgende:

	gasvolumetrisch	jodometrisch
Lös. $CrCl_2$ I	(Vers. Nr. 11) 0,36 Mole $CrCl_2$	0,37 Mole $CrCl_2$ p. Lt.
» » II	(» Nr. 21) 1,16 » »	1,18 » » »
» » III	(» Nr. 65) 0,42 » »	0,42 » » »
» » IV	(» Nr. 102) 1,20 » »	1,29 » » »

In der letzten Rubrik habe ich noch zum Vergleich die Resultate aus jodometrischen Bestimmungen hinzugefügt.

Gehalt an Gesamt-Cr. Es wurden nur die Lösungen II, III und IV untersucht; man maß 2-5 cm^3 der betreffenden Lösung in einen gewogenen Porzellantiegel ab, setzte Ammoniak hinzu, dampfte auf dem Wasserbade ab und erhitzte anfangs schwach, dann vor dem Gebläse; schließlich wog man den Tiegel abermals. Gewichtsunterschied $= Cr_2O_3$. Daraus berechnete man die Molarität in Bezug auf $\frac{Cr_2O_3}{2}$ und bekam:

für Lösung II	1,71 $\frac{Cr_2O_3}{2}$	pro Liter.
» » III	0,76 »	» »
» » IV	1,46 »	» »

Gehalt an Chromisalz. Wenn man vom Gehalte an Gesamtchrom die Molarität an $CrCl_2$ abzieht, so bekommt man den Gehalt an Chromisalz :

für Lösung	II	0,55	Molen	Cr^{III}	pro	Liter.
» »	III	0,34	»	»	»	»
» »	IV	0,26	»	»	»	»

3. Bereitung und Analyse von $CrCl_3$.

Zu einigen Versuchen brauchte man $CrCl_3$-Lösung ; es wurde dazu Chromsäure mit HCl und Alkohol reduziert, dann wie oben im Vakuum auf dem Wasserbade zur Trockne abgedampft und in Wasser gelöst.

Gehalt an Cr^{III}. Die Bestimmung wurde ähnlich wie oben ausgeführt und gefunden :

$$0{,}65 \ \frac{Cr_2O_3}{2} \text{ pro Liter.}$$

4. Die Platinbleche und das Platinieren.

Zwei von der Firma Heraeus bezogene Platinbleche, vom $^1/_5$ mm Dicke und 10 cm^2 auf jeder Fläche, waren an Platindrähten aufgehängt, die Drähte durch gläserne Kapillarröhren gezogen und an den anderen Enden mit Siegellack, welcher zugleich die Öffnung der Röhre verschloß, befestigt.

Vor dem Platinieren reinigte man die Bleche, indem man sie während $^1/_2$ Stunde in konzentrierter Schwefelsäure bis zur Temperatur von etwa 200° erhitzte. Nach sorgfältigem Auswaschen wurden die Bleche in einer 0,3 %igen Lösung von käuflichem

Platinchlorid unter Zusatz von 3-5 cm^3 Ameisensäure auf jede 100 cm^3 der Lösung platiniert. Ohne Ameisensäure fiel der Platinüberzug immer grau aus, während mit dieser Säure schon nach einer halben Minute ein tief schwarzer Überzug zu sehen war. Als Elektrizitätsquelle dienten 2 Akkumulatoren ohne Vorschaltwiderstand. Der einzige Übelstand dieser Methode lag darin, daß die Ameisensäure nachher die Platinchloridlösung vollständig reduzierte. Zur weiteren Benutzung des Platinbades muß man die Pt-Flocken abfiltrieren, in Königswasser lösen und die Lösung zur Trockne abdampfen. Ob andere reduzierende Substanzen ebenso wie Ameisensäure wirken, wurde nicht weiter verfolgt.

Die platinierten Bleche wurden dann gut abgewaschen und behufs Zerstörung des noch zurückgebliebenen Platinchlorids mit elektrolytischem Wasserstoff in verdünnter Schwefelsäure während je 15 Minuten behandelt ; dann in konzentrierter Schwefelsäure, wie oben, erhitzt, ausgewaschen und sofort zum Versuch benutzt.

5. Apparat.

Der eigentliche Reaktionsapparat besteht aus einem etwa 300 cm^3 fassenden Kolben A (Fig. 2) mit flachem Boden und weitem Halse. Er ist durch einen Gummistopfen mit 5 Öffnungen verschlossen ; in der Mitte wird ein Flügelrührer mit Quecksilberverschluß B angebracht.

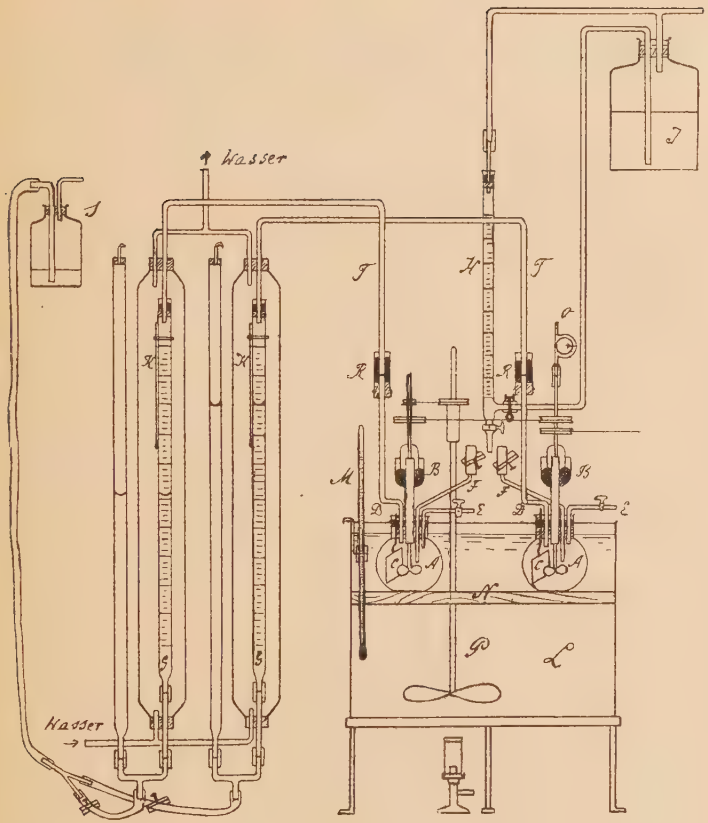

Fig. 2.

Die anderen Öffnungen fassen: eine Kapillare mit Platindraht und -blech C (siehe voriges Kapitel), ein Kapillarrohr D zum Ableiten des sich entwickelnden Wasserstoffes nach der Bürette G, eine Kapillare E mit Hahn, durch welche man Wasserstoff zum Austreiben von Luft aus dem Apparate zuleitete, und schließlich eine Kapillare F mit einem Stückchen

Gummischlauch uud Quetschhahn zum Einlassen von $CrCl_2$-Lösung aus der Bürette H. Diese letztere kommuniziert mit einer höher stehenden Flasche J, die mit $CrCl_2$-Lösung gefüllt und mit einem Wasserstoffentwicklungsapparat beständig in Verbindung gesetzt war. Beide Gasbüretten G stehen in Glasmänteln, durch welche Wasser direkt aus der Wasserleitung fließt; die Temperatur im Innern der Mäntel zeigen zwei aufgehängte Thermometer K.

Alle Verbindungsstellen, wo Wasserstoffgas entweichen könnte, sind mit Quecksilber abgedichtet. Die Kapillare E wird durch aufgesaugtes Wasser gasdicht verschlossen; in der Kapillare F befindet sich immer Wasser. Nach jedem Versuche wurde das Quecksilber, welches den Gummistopfen in A abdichtete, auf das sorgfältigste entfernt, damit kein Tröpfchen in A hineinfallen und mit dem Platinblech in Berührung kommen konnte.

L-Thermostat, M-Thermometer, N-hölzerner Träger, O-Tourenzähler, P-Rührer.

Der Wasserstoff wurde in einem Kippschen Apparate aus reinem Zink und chemisch reiner Salzsäure entwickelt; zur Reinigung wurde er zuerst durch Watte, dann durch drei Waschgefäße geleitet, von denen das erste eine konzentrierte $KMnO_4$-Lösung, das zweite eine Suspension von $Fe(OH)_2$ in Natronlauge und das dritte 3 %ige $AgNO_3$-Lösung enthielt; zuletzt filtrierte man das Gas noch durch Watte. Trotzdem war der so behandelte Wasserstoff nicht absolut rein, besonders wenn man ihn zu schnell durch die Waschgefäße durchleitete. Möglicherweise steckt hierin die Ursache der *allmählichen* « Vergiftung » der Platinbleche von Versuch zu Versuch (vgl. Kap. 10).

In den Versuchen von Nr. 1 bis Nr. 99 (incl.)

wurde das Rühren durch einen Elektromotor, in den Versuchen von Nr. 100 bis Nr. 196 durch einen Heißluftmotor bewirkt.

6. Ausführung der Versuche.

Das Gefäß A füllte man nach 10-15 Minuten langem Ausdämpfen mit 250 cm^3 der Flüssigkeit, in welcher die Reaktion der Chromchlorürzersetzung stattfinden sollte; dann setzte man den Gummistopfen samt dem Rührwerke, den Kapillaren und dem Platinbleche ein, gerade nachdem dieselbe aus dem Gefäße vom vorigen Versuche herausgenommen und abgespült waren; das Platinblech stand somit nur kurze Zeit, etwa eine halbe Minute, in Berührung mit der Laboratoriumluft. Das Gefäß A wurde dann im Thermostaten befestigt, mit dem Gasableitungsrohr T verbunden und in R durch Quecksilber abgedichtet. Nun trieb man die Luft aus dem Apparate aus, indem man mit Hilfe der Niveauflasche S den Wasserstoff durch E aufsaugte und ihn dann durch den Rührerverschluß B nach außen entfernte. Trotz solchem 10 bis 20 maligem Ausspülen mit Wasserstoff blieb noch ein wenig Luft darin, was sich durch sehr geringes Aufsteigen des Niveaus in der Bürette G bemerkbar machte, nachdem man $CrCl_2$-Lösung zugesetzt hatte.

Jetzt führte man durch das Kapillarröhrchen F ein gewisses Volum $CrCl_2$-Lösung aus der Bürette H in das Gefäß A ein, spülte das Röhrchen mit wenig Wasser nach und füllte auch die Kapillare E mit Wasser, um sie gasdicht zu machen. Nun beobachtete man das Niveau in der Bürette und setzte den Rührer in Gang. In den ersten Minuten hob sich, wie schon oben gesagt, das Wasser in der Bürette um einige

Zehntel cm^3; den höchsten Stand notierte man als Anfangsvolumen. Bei jeder Bürettenablesung wurden Tourenzahl n des Rührers und Temperatur ϑ im Bürettenmantel beobachtet, sowie zu Beginn und zu Ende des Versuches auch der Barometerstand: b_A und b_E. Um die Reaktion der $CrCl_2$-Zersetzung zu Ende zu bringen, ließ man den Rührer über Nacht weitergehen. Das am folgenden Tage abgelesene Volum v_E bei derselben wie der Anfangstemperatur im Bürettenmantel wurde vom Endbarometerdruck b_E auf den Anfangsdruck b_A mit Hilfe der Gleichung:

$$V = v_E \frac{b_E}{b_A} + \frac{b_E - b_A}{b_A} 3o$$

reduziert. In dieser Gleichung bedeutet 3o (cm^3) das durch Gas angefüllte Volum im Gefäße, Rührwerke und in den Verbindungsröhren beim Beginn der Reaktion. Es ist von Wichtigkeit, die Gefäße so zu wählen, daß dieser schädliche Raum möglichst klein wird.

In einigen Fällen wurde das Ende der Reaktion nicht abgewartet, sei es wegen eines Unfalls, sei es weil die Reaktion zu langsam ging, oder weil man nicht strenge Genauigkeit erstrebte; in diesen Fällen berechnete man das Endvolum durch Interpolieren aus den beiden nächsten Versuchen. Ein solches V ist in Klammern angegeben zum Unterschied von den direkt bestimmten.

Wo nichts anderes gesagt ist, sind sämtliche Versuche in Thermostaten bei 25° C ± 0,1° ausgeführt.

7. Katalysiert Quecksilber?

Zum Abdichten der Apparate benutzte ich Quecksilber. Es erschien mir daher die Frage wichtig,

ob das Quecksilber katalysierend wirken kann. Zu diesem Zwecke wurde der Versuch Nr. 97 ausgeführt.

Nr. 97. *Ohne Platinblech.* Das mit Natronlauge, $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ und mit verdünnter Salpetersäure gereinigte Quecksilber wog 35 g und befand sich als großer, flacher Tropfen mit einer Oberfläche von ungefähr 15 cm² unter der $CrCl_2$-Lösung am Boden des Gefäßes A.

250 cm³ 1 n HCl + 5 cm³ $CrCl_2$ III.

t [1]	n	v
0	—	0,45
9	339	0,38
39	340	0,38
99	333	0,44
119	332	0,48
155	333	0,46
183	336	0,47

Wie aus der Konstanz des Gasvolumens v ersichtlich ist, *katalysiert das Quecksilber nicht.* R. Peters [2] glaubte das Entgegengesetzte zu beobachten ; er schreibt : « Im gleichen Sinne wie platiniertes Platin, wenn auch in geringerem Maße, wirken in Chromosalzlösungen blankes Platin, vergoldetes Platin und Quecksilber. » Diese Behauptung von R. Peters bestätigte sich somit für Quecksilber nicht.

[1] Wie im Nachfolgenden bedeuten : t — die Zeit in Minuten, vom Anfange des Rührens an gerechnet, n — Tourenzahl pro Minute und v — Ablesung an der Bürette in cm³.

[2] Zeit. phys. Chem. **26,** 217 (1898).

8. Zersetzt sich die $CrCl_2$-Lösung von selbst?

Ich wollte auch die Stabilität der $CrCl_2$-Lösung in Gegenwart von Säure prüfen und machte daher den Versuch Nr. 17, wie gewöhnlich, aber ohne Platinblech.

Nr. 17. Ohne Platinblech.

250 cm^3 1 n HCl + 10 cm^3 $CrCl_2$ I

t	n	v
0	—	0,25
6	340	0,15
26	335	0,22
46	335	0,34
66	320	0,40
96	315	0,44
186	330	0,42

Bei vollständiger Zersetzung würden sich ungefähr 33 cm^3 Wasserstoffgas entwickelt haben; aus dem blinden Versuch Nr. 17 ist aber ersichtlich, daß sich keine merkliche Menge Gas entwickelt hat. Wir können also die $CrCl_2$-Lösung bei Gegenwart von 1n-HCl und bei 25°, als *innerhalb der Versuchszeit vollkommen stabil betrachten.*

9. Ordnung der Reaktion.

Entsprechend den Erläuterungen in der Einleitung wurde zunächst geprüft, ob der Vorgang sog. erster Ordnung ist, d. h. der logarithmischen Gleichung gemäß

$$\text{III.} \qquad 0{,}4343\ k = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{V - v_1}{V - v_2}$$

verläuft. Diese Form III der Gleichung erster Ordnung habe ich der Noyes'schen Form I (S. Einleitung) vorgezogen, da in III die Konstante k sich jedesmal nur auf das Intervall $(t_2 - t_1)$ bezieht und daher kein durch den Verlauf in anderen Intervallen verwaschenes Bild der Konstanz von k, wie nach I, ergiebt. Die beobachteten Gasvolumina v_1 und v_2 entsprechen den Zeiten t_2 und t_1.

Zur Erprobung der Gleichung (III) wurden folgende Versuche Nr. 11, 12, 14 und 15 ausgeführt; in ihnen ist die HCl-Menge im großen Überschuß vorhanden : auf ein $CrCl_2$-Mol etwa 66 HCl-Mole.

Nr. 11. Platinblech I war schon zu Versuchen gebraucht.
250 cm³ 1 n HCl + 10 cm³ $CrCl_2$ I.

t	n	v	0,4343 k
0	—	0,2	
15	340	1,50	
25	350	5,45	0,00445
35	370	9,38	0,00494
55	370	16,28	0,00516
70	305	20,30	0,00492
90	370	24,75	0,00498
	351		0,00489

V = 42,01 cm³.
b = 758,2 mm.
t^0 = 8,9°.

Nr. 12. Platinblech I direkt aus Nr. 11.
250 cm³ 1 n HCl + 10 cm³ $CrCl_2$ I.

t	n	v	0,4343 k
0	—	—	
13	325	2,70	
23	320	6,11	0,00415
33	320	9,61	0,00471
48	315	14,05	0,00455
63	325	17,95	0,00468
78	315	21,19	0,00457
103	320	25,51	0,00449
128	325	29,12	0,00491
	321		0,00458

V = 40,15 cm³.
b = 766,1 mm.
t^0 = 8,4°.

Nr. 14. Platinblech I aus dem mißlungenen Versuch Nr. 13, zu welchem das Blech direkt aus Nr. 12 genommen war.

250 cm³ 1 n HCl + 10 cm³ $CrCl_2$ I.

t	n	v	0,4343 k
0	—	—	
13	325	3,61	
23	320	7,00	0,00422
33	320	10,23	0,00444
48	305	14,47	0,00441
63	325	18,20	0,00453
78	335	21,21	0,00426
98	320	24,78	0,00451
118	320	27,66	0,00448
138	320	29,82	0,00409
168	315	32,51	0,00433
	320		0,00436

V = 40,22 cm³.
b = 766,6 mm.
ϑ^0 = 8,6°.

Nr. 15. Platinblech I aus Nr. 14.

250 cm³ 1 n HCl + 10 cm³ $CrCl_2$ I.

t	n	v	0,4343 k
0	—	—	
18	335	2,90	
28	330	5,85	0,00395
38	320	8,50	0,00389
53	325	12,08	0,00392
68	325	15,27	0,00399
83	325	18,00	0,00392
103	320	21,00	0,00377
123	330	23,60	0,00389
153	325	26,76	0,00398
183	350	29,12	0,00384
	328		0,00391

V = 36,86 cm³.
b = 763,1 mm.
ϑ^0 = 8,9°.

Wenn man die Umständlichkeit der Versuche ins Auge faßt, so ist die Konstanz von k als eine sehr befriedigende zu betrachten; sie gilt sogar in sehr weiten Grenzen, wie z. B. in Nr. 15 von 8 bis 80 % des ganzen Verlaufs. Dieselbe Konstanz von k wurde bei allen späteren Versuchen bestätigt. *Die Reaktion ist unbestreitbar sog. erster Ordnung.* Die Entscheidung aber, ob sie ein wirklicher *Diffusions*vorgang oder vielleicht eine monomolekulare *chemische* Reaktion ist, folgt nicht daraus; das müssen andere Versuche, nämlich über den Einfluß der Rührgeschwindigkeit und der Temperatur entscheiden.

10. Das stetige Vergiften des Platinblechs und dessen Reaktivierung.

In den oben beschriebenen Versuchen Nr. 11, 12, 14 und 15 bemerkt man eine charakteristische Abnahme der Konstante von Versuch zu Versuch; diese Abnahme ist nicht groß, ungefähr 5 % pro Versuch, wie aus der Tabelle 1 zu ersehen ist.

Tabelle 1.

Nr.	0,4343 k	Abnahme
11	0,00489	
12	0,00458	6,3 %
14	0,00436	4,8 »
15	0,00391	10,3 »

Dieselbe Beobachtung wurde auch bei vielen anderen Versuchen gemacht. Die Ursache liegt, entsprechend der Definition von J. Teletow[1], in einer sog. « Vergiftung » des Platinblechs, obgleich die Bleche nach dem Herausnehmen aus dem einen Kolben und Abwaschen sofort in den anderen Kolben zum nächsten Versuche übergeführt wurden.

Um trotzdem die Resultate vergleichbar zu machen, wiederholte ich immer am Schlusse einer Reihe von Versuchen den Anfangs- sog. Normalversuch. Aus der Abnahme von k habe ich durch proportionale Teilung einen Korrektionszuwachs zu jeder Konstante berechnet, indem ich annahm, daß beim Übergang von Versuch zu Versuch sich die Konstante um gleichviel vermindert (Vergl. z. B. Tabelle 4).

[1] Loco cit.

Nach einer gewissen Reihe von Versuchen ist die Aktivität des Bleches schon ziemlich niedrig. Um ein solches vergiftetes Platinblech zu reaktivieren, verfuhr ich nach der Vorschrift von J. Teletow[1], indem ich das Blech in konzentrierter Schwefelsäure 15-20 Minuten bis auf 200° erhitzte und dann gut abspülte. Die Wiederherstellung der Aktivität zeigt der Versuch Nr. 16. Die Konstante ist auf 0,00438 von 0,00391 in Nr. 15 gestiegen. Auch dieses gereinigte Platinblech büßt allmählich seine Aktivität wieder ein, wie aus dem Versuch Nr. 19 folgt. Übrigens wurden ganz dieselben Erscheinungen auch bei späteren Versuchen beobachtet.

Nr. 16. Platinblech I aus Nr. 15, frisch mit konzentriertem H_2SO_4 behandelt.

250 cm³ 1 n HCl + 10 cm³ $CrCl_2$ I.

t	n	v	0,4343 k
0	—	—	
15	320	2,80	
25	315	5,90	0,00391
35	325	8,86	0,00409
50	325	13,10	0,00441
80	320	19,60	0,00421
95	315	22,31	0,00440
115	320	25,41	0,00451
135	315	28,00	0,00466
160	310	30,48	0,00454
190	320	32,80	0,00470
	318		0,00438

V = 38,82 cm³.
b = 761,1 mm.
ϑ^0 = 9°.

Nr. 19. Platinblech I aus Nr. 18, zu welchem man das Blech direkt aus Nr. 16 benutzt hatte.

250 cm³ 1 n HCl + 10 cm³ $CrCl_2$ I.

t	n	v	0,4343 k
0	—	—	
15	335	3,15	
25	335	6,02	0,00376
35	330	8,96	0,00422
50	325	12,90	0,00426
65	330	16,20	0,00413
85	325	19,92	0,00412
105	320	23,14	0,00433
130	320	26,16	0,00403
150	330	28,20	0,00421
180	335	30,66	0,00432
	328		0,00415

V = 37,72 cm³.
b = 763,1 mm.
ϑ^0 = 8,7°.

[1] Loco cit.

11. Die Aktivität des unplatinierten und des frisch platinierten Platinbleches.

Zum Zwecke der Vergleichung mit platiniertem Bleche wurde auch ein Versuch Nr. 20 mit unplatiniertem gemacht.

Nr. 20. Platinblech unplatiniert, frisch mit konzentrierter H_2SO_4 erhitzt und gut ausgewaschen.

250 cm^3 1 n HCl + 2,5 cm^3 $CrCl_2$ II.

t	n	v	0,4343 k
0	—	1,0	
15	300	4,10	
30	300	6,13	0,00199
45	287	7,71	0,00165
60	280	8,91	0,00131
75	289	10,00	0,00125
90	293	11,00	0,00119
105	305	11,86	0,00107

[V = 34,70 cm^3.]
b = 752,1 mm.
ϑ = 13,3°.

Da die Reaktion sehr langsam verlief, so wurde sie nicht zu Ende geführt, sondern das Endvolumen V aus dem folgenden Versuch Nr. 21 entnommen.

Wie ersichtlich, *wirkt blankes Platinblech* auch katalytisch, und zwar dreimal schwächer als platiniertes. Ganz andere Resultate waren bei der H_2O_2-Zersetzung gefunden worden [1]. Hier wirkt das blanke Platinblech hundertmal schwächer katalysierend als platiniertes. Es scheint somit der Schluß berechtigt zu sein, daß *die Erhöhung der katalytischen Akti-*

[1] J. Teletow, Loc. cit., S. 13.

vität des Platins durch das Platinieren nicht allein auf der Vergrößerung seiner Oberfläche beruht.

Ich kann dabei eine ähnliche Erscheinung nicht unerwähnt lassen, die L. Bruner und St. Tołłoczko[1] bei der Auflösung von Gypskrystallen beobachtet hatten; die ganz glatte, polierte Oberfläche des Krystalls zeigte nämlich ein halb so großes Auflösungsvermögen als eine mattierte. Es ist also *die Beschaffenheit der Oberfläche von nicht geringem Einfluß*, wenigstens für den Fall des sprungweisen Übergangs von der blanken zur rauhen Fläche.

Im Versuch Nr. 20 sieht man noch, daß die Konstante mit der Zeit bei blankem Bleche ziemlich rasch *fällt*. Der Grund dieser Erscheinung ist nicht klar.

Frisch platiniertes Platinblech verhält sich dagegen gerade umgekehrt, wie dies die Versuche Nr. 21 und 22 zeigen.

Nr. 21. Platinblech II, zum ersten Male platiniert.

250 cm^3 1 n HCl + 2,5 cm^3 $CrCl_2$ II.

t	n	v	0,4343 k
0	—	0,18	
15	323	2,23	0,00238
25	323	6,92	0,00667
35	320	13,83	0,01218
45	320	20,65	0,01672
55	315	26,03	0,02010
65	290	29,60	0,02150
75	315	31,75	0,02118

V = 34,50 cm^3.
b = 752,5 mm.
ϑ^0 = 13°.

Nr. 22. Platinblech I zum zweiten Male und zusammen mit Pt II aus Nr. 21 platiniert.

250 cm^3 1 n HCl + 3 cm^3 $CrCl_2$ II.

t	n	v	0,4343 k
0	—	0,8	
7	208	3,30	0,00376
17	213	14,40	0,01413
27	217	28,10	0,02796
37	220	34,73	0,02497

V = 43,26 cm^3.
b = 754,5 mm.
ϑ^0 = 12,9°.

[1] Zeit. anorg. Chem. **35,** 37 (1903).

Die Konstante k *steigt* in beiden Versuchen rapid auf, unabhängig, ob das Blech zum ersten oder zum zweiten Male platiniert war. Die Ursache dieses Steigens im Platin selbst zu suchen, wäre wohl unstatthaft. Näher liegt die Annahme, daß es sich hier um die in dem Mohre eingebetteten Reste von Platinchlorid handelt, die dann herausdiffundierend stark katalytisch auf die $CrCl_2$-Zersetzung wirken; das letztere war tatsächlich von T. Döring[1] schon längst beobachtet.

Mit dieser Erklärung steht die Beobachtung von F. Kohlrausch[2] bei der Platinierung von Elektroden im Einklang. « Es gehen, — schreibt der Autor, — bei der Elektrolyse (der Platinchlorwasserstoffsäure) Bestandteile in den Niederschlag (Platinmohr) hinein, welche erst in mehreren Tagen wieder heraustreten, wie man an dem, wenn auch verzögerten, aber sehr hartnäckigen Anwachsen des Leitvermögens des Spülwassers sieht. Möglicherweise ist nur Platinchlorid, welches während der Elektrolyse mechanisch eingeschlossen worden war, die Ursache; war die Elektrode einmal ausgewässert, so wiederholte sich die Erscheinung übrigens nicht, wenn man die Platinchloridlösung noch einmal längere Zeit mit der Elektrode in Berührung gebracht hatte ».

Die nächstfolgenden Versuche Nr. 23 und 26 zeigen schon eine normale, konstante Aktivität; weitere Versuche mit denselben Platinblechen ergaben auch keine Unregelmäßigkeiten.

[1] Loc. cit.

[2] Wied. Ann. **60,** 315 (1897).

Nr. 23. Platinblech II aus Nr. 21.

250 cm^3 1 n HCl + 3 cm^3 $CrCl_2$ II.

t	n	v	0,4343 k
0	—	0,03	
22	323	3,25	
32	327	6,21	0,00334
42	328	9,50	0,00404
52	330	12,80	0,00447
62	332	15,84	0,00457
72	332	18,63	0,00467

V = 43,22 cm^3.
b = 754,5 mm.
ϑ^0 = 12,9°.

Nr. 26. Platinblech II aus Nr. 22.

250 cm^3 1 n HCl + 3 cm^3 $CrCl_2$ II.

t	n	v	0,4343 k
0	305	22,75	
10	302	24,95	0,00531
15	305	27,78	0,00530
31	302	30,21	0,00515
60	305	32,52	0,00506
80	312	34,55	0,00533

V = 41,85 cm^3.
b = 756,4 mm.
ϑ^0 = 13,0°.

12. Flüssigkeitsvolumen und Reaktionskonstante.

Es wurde zuerst von K. Drucker [1] konstatiert, daß die Reaktionskonstante k sich umgekehrt proportional zu dem Flüssigkeitsvolumen W verhält:

$$\text{(IV).} \qquad \frac{k'}{k''} = \frac{W''}{W'}$$

Diese Proportionalität wurde auch von E. Brunner [2] und J. Teletow [3] experimentell bestätigt. Darum habe ich mich auf zwei Versuche beschränkt, umsomehr, als jedesmal ein anderes Gefäß verwendet werden müßte, was wegen des notwendigen, peinlichen Luftabschlusses sehr umständlich gewesen wäre. Zum Versuch Nr. 93 nahm ich einen Rundkolben von derselben Gestalt wie A (Fig. 2), nur von größerem Volumen (500 cm^3). Zu Nr. 47 verwandte ich einen Erlenmeyerkolben.

[1] Loc. cit. [2] Loc. cit. [3] Loc. cit.

Nr. 91. Normalversuch. Platinblech I. Flüssigkeitsvol. = 250 cm³. Gefäß: Rundkolben mit flachem Boden A (Fig. 2).

250 cm³ 1 n HCl + 7 cm³ $CrCl_2$ III.

0,4343 k = 0,00367.
n = 339.
V = 23,12 cm³.
b = 758,4 mm.
t° = 14,9°.

Nr. 93. Platinblech I aus Nr. 91. Flüssigkeitsvolum = 500 cm³ Rundkolben, wie A in Nr. 91.

500 cm³ 1 n HCl + 14 cm³ $CrCl_2$ III.

t	n	v	0,4343 k
0	—	0,43	
36	338	3,12	
51	337	5,20	0,00171
66	337	7,20	0,00174
86	335	9,76	0,00179
108	335	12,33	0,00178
133	345	14,97	0,00178
156	327	17,03	0,00166
181	330	19,18	0,00175
	335		0,00174

V = 39,51 cm³.
b = 753,2 mm.
t° = 15,0°.

Nr. 95. Normalversuch. Platinblech I aus Nr. 93. Flüssigkeitsvolumen = 250 cm³. Gefäß dasselbe wie in Nr. 91.

250 cm³ 1 n HCl + 7 cm³ $CrCl_2$ III.

0,4343 k = 0,00382.
n = 335.
v = 19,26 cm³.
b = 752,6 mm.
t° = 15,5°.

Nachstehende Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die oben erhaltenen Resultate.

Tabelle 2.

Nr.	W	0,4343 k beob.	0,4343 k korr.	$\frac{k'}{k''}$
Normalv. 91	250	0,00367	0,00367	—
93	500	0,00174	0,00167	0,46
Normalv. 95	250	0,00382	—	—

Die kleine Differenz 0,00015 zwischen den Normalversuchen Nr. 91 und Nr. 95 wird, entsprechend den Erläuterungen im Kapitel 10, durch 2 dividiert und der Quotient 0,00007 vom 0,4343 k des Nr. 93 zwecks Korrektur wegen Rückganges der Aktivität durch spontane Vergiftung abgezogen.

Die umgekehrte Proportionalität zwischen den Flüssigkeitsvolumina und den Konstanten bestätigte sich: in der Tabelle 2 findet man $\frac{k'}{k''} = 0{,}46$ anstatt des theoretischen Wertes 0,50. Andere Beobachter haben ähnliche Resultate bekommen; aus den Teletowschen Versuchen der H_2O_2-Zersetzung berechnet sich $\frac{k'}{k''} = 0{,}54$ und 0,43 anstatt 0,50.

Eine ziemlich große Abweichung trat jedoch hervor, als ich anstatt eines Rundkolbens ein Erlenmeyerkolben anwandte. Hier standen die Gefäßwände dem Platinbleche viel näher als bei dem Rundkolben, darum sind die Resultate abweichend, wie es aus der Serie von Versuchen Nr. 45, 47 und 49 zu ersehen ist.

Nr. 45. Normalversuch. Platinblech II. Flüssigkeitsvol. = 250 cm³. Gefäß: Rundkolb. A.

250 cm³ 1 n HCl + 3,3 cm³ $CrCl_2$ II.

0,4343 k = 0,00407.
n = 334.
V = 40,83 cm³
b = 755,7 mm.
ϑ^0 = 14,0°.

Nr. 47. Platinblech II aus Nr. 45. Flüss.-Vol. = 400 cm³ Gefäß: Erlenmeyerkolben.

400 cm³ 1 n HCl + 5,28 cm³ $CrCl_2$ II.

t	n	v	0,4343 k
0	—	0,30	
56	337	9,41	
74	328	13,40	0,00194
90	328	16,50	0,00183
110	332	20,31	0,00195
131	337	23,92	0,00193
156	336	27,81	0,00193
176	336	30,62	0,00192
	338		0,00192

V = 60,91 cm³.
b = 757,5 mm.
ϑ^0 = 13,9°.

Nr. 49. Normalversuch. Platinblech II aus Nr. 47. Flüssigkeitsvolumen = 250 cm³. Gefäß Rundkolben A. 250 cm³. 1 n HCl + 3,3 cm³. $CrCl_2$ II.

0,4343 k = 0,0384.
n = 338.
V = 40,65 cm³.
b = 754,9 mm.
ϑ^0 = 14,1°.

Die obigen Versuche sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Nr.	W cm³	0,4343 k beob.	0,4343 k korr.	$\frac{k\ 400}{k\ 250}$
Normalv. 45	250	0,00407	0,00407	—
47	400	0,00192	0,00204	0,50
Normalv. 49	250	0,00384	—	—

Anstatt des theoretischen $\frac{k'}{k''} = \frac{250}{400} = 0{,}62$ erhielt man nur 0,50; die Konstante k in Nr. 47 fiel mehr, als es dem Verhältnis IV entsprechen sollte. Ein solches Resultat beweist, daß *die Gefäßform unter Umständen einen merklichen Einfluß auf die Konstante hat.* Sonach ist von Bedeutung nicht nur die Entfernung des Bleches vom Rührer, sondern auch die Entfernung von den Gefäßwänden.

13. Abhängigkeit der Konstante von der Rührgeschwindigkeit.

A. A. Noyes und W. R. Whitney machten darauf aufmerksam, daß bei Auflösungsprozessen die

Rührgeschwindigkeit stets konstant zu halten ist, da dadurch die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante stark beeinflußt wird; sie gingen auf den Grund dieses Einflusses nicht näher ein. K. Drucker erklärte dies als eine Veränderung der Dicke der in Ruhe befindlichen Schicht. Dasselbe erfordert die Nernstsche Diffusionstheorie (vgl. Einleitung). In der Feststellung des Einflusses der Rührgeschwindigkeit haben wir also ein sehr gutes, wenn auch bisher leider nur qualitatives Mittel, zu beurteilen, ob ein Prozeß von der Diffusion abhängig ist. Zu diesem Zwecke wurden die folgenden Versuche Nr. 25, 26, 27 und 29 ausgeführt, in denen die Umdrehungszahl des Rührers selbst während des Versuches geändert wurde, so daß alle Umstände, wie die Entfernungen oder dessen Aktivität dieselben blieben.

Es ist noch nicht gelungen, einen scharfen, mathematischen Ausdruck für diese Abhängigkeit zu finden; man muß sich mit einer angenäherten Interpolationsgleichung zwischen der Geschwindigkeitskonstante k und der Tourenzahl n des Rührers begnügen:

$$\text{V.} \qquad \frac{k_1}{k_2} = \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^x$$

wo x einen aus den Versuchen sich berechnenden Exponenten bedeutet; dieser Exponent hängt von der Apparatur ab, also von Größe und Form des Rührers, von den Entfernungen der Apparatenteile von einander u. s. w.

Nr. 25. Platinblech II.
250 cm^3 1 n HCl + 3 cm^3 $CrCl_2$ II.

Nr. 26. Platinblech I.
250 cm^3 1 n HCl + 3 cm^3 $CrCl_2$ II.

t	n	v	0,4343 k
0	—	0,20	
45	322	9,34	
55	325	12,12	0,00416
65	326	14,80	0,00443
75	324	16,80	(0,00363)
85	333	19,01	0,00440
95	333	21,15	0,00473
115	330	24,50	0,00432
	328		0,00441
120	425	25,42	
130	420	27,21	0,00579
145	425	29,41	0,00559
160	422	31,18	0,00544
	423		0,00561

V = 39,75 cm³.
b = 755,3 mm.
ϑ^0 = 13,1°.

x = 0,95

Nr. 27. Platinblech II.
250 cm³ 1 n HCl + 3 cm³ $CrCl_2$ II.

t	n	v	0,4343 k
0	—	0,5	
58	122	6,31	
73	128	8,65	0,00207
88	129	11,10	0,00234
103	128	13,30	0,00227
118	132	15,45	0,00240
133	129	17,46	0,00245
	128		0,00231
144	413	20,34	
153	425	22,72	0,00614
161	425	24,51	0,00585
171	425	26,60	0,00619

t	n	v	0,4343 k
0	—	0,0	
49	205	9,52	
69	210	14,60	0,00371
84	210	17,85	0,00368
99	200	20,70	0,00366
	206		0,00368
109	305	22,75	
119	302	24,95	0,00531
134	305	27,78	0,00530
150	302	30,21	0,00515
165	305	32,52	0,00506
185	312	34,55	0,00533
	305		0,00523

V = 41,85 cm³.
b = 756,4 mm.
ϑ^0 = 13,0°.

x = 0,89

Nr. 29. Platinblech II, frisch in konz. H_2SO_4 erhitzt.
250 cm³ 1 n HCl + 3,2 cm³ $CrCl_2$ II.

t	n	v	0,4343 k
0	—	0,05	
14	405	3,52	
20	412	5,82	0,00443
26	(370)	8,10	0,00467
32	380	9,92	(0,00396)
41	380	12,62	0,00421
48	390	14,70	0,00451
59	390	17,71	0,00456
	394		0,00447
71	205	19,30	
84	200	20,90	0,00241

181	425	28,17	0,00531	99	208	22,72	0,00258
201	423	31,00	0,00580	119	209	25,22	0,00297
	423		0,00586	139	200	27,45	0,00304
					204		0,00275

$V = 40{,}24\ cm^3$.
$b = 754{,}6$ mm.
$\vartheta^0 = 13{,}5^0$.

$V = 42{,}27\ cm^3$.
$b = 758{,}3$ mm.
$\vartheta^0 = 13{,}0^0$.

$x = 0{,}78$ $x = 0{,}77$

Aus diesen vier Versuchen berechnet man den Mittelwert:

$$x = 0{,}85.$$

Dieser Befund spricht also dafür, daß die *Zersetzung des Chromchlorürs am platinierten Platinbleche ein Diffusionsvorgang ist.*

Von anderen Autoren ist der Rührexponent x verschieden gefunden worden. H. Goldschmidt bestimmte ihn bei einem elektrolytischen Vorgange zu 0,66. E. Brunner fand ihn in den Auflösungsprozessen: von Benzoësäure in Wasser, sowie von MgO und Mg in Säuren gleich 0,66 [1], von Zink in Salzsäure gleich 0,6 [2], — dann in der Elektrolyse von Jod-Jodkaliumlösungen gleich 0,5 [3]. Aus den Zahlen, die L. Bruner und S. Tołłoczko für die Auflösungsgeschwindigkeit von Gyps gefunden haben, berechnet sich $x = 0{,}94$, 0,78, 0,93 und 1,03, durchschnittlich $x = 0{,}91$ [4]. W. Nernst und E. S. Merriam bestimmten bei der Reststromuntersuchung $x = 0{,}6$ [5]. O. Sackur

[1] Zeit. phys. Chem. **47,** 56 (1904).
[2] Zeit. phys. Chem. **51,** 95 (1905).
[3] Zeit. phys. Chem. **58,** 1 (1907).
[4] Zeit. anorg. Chem. **35,** 25 (1903).
[5] Zeit. phys. Chem. **53,** 239 (1905).

fand x = 0,423 [1]. Endlich hat J. Teletow bei der Zersetzung von H_2O_2 am platinierten Platinbleche x = 0,66 [2] gefunden.

Nach dem Vorhergesagten ist es nicht auffallend, daß für x so schwankende Werte bestimmt worden sind. Die fast vollkommene Proportionalität zwischen k und n in den Versuchen von L. Bruner und St. Tołłoczko erklärt sich dadurch, daß diese beiden Forscher einen Rührer aus mehreren Flügeln gebraucht hatten und dadurch eine vollkommene Mischung erzielten. *Jeder Rührexponent gilt nur für den Apparat, in welchem er bestimmt wurde*; die Übereinstimmung zwischen den von verschiedenen Autoren gefundenen ist keine Notwendigkeit.

14. Temperaturkoeffizient.

Ein oft gebrauchtes, zweites Merkmal für die Beurteilung, ob ein chemischer Vorgang auch von der *Diffusion* abhängt, und ob die Geschwindigkeit des *chemischen* oder die des *Diffusionsprozesses* vorwiegt, beruht auf der Bestimmung des *Temperaturkoeffizienten*: unter diesem verstehen wir den prozentischen Zuwachs der Konstante 0,4343 k pro 1° C. Es gilt als Regel, daß die Geschwindigkeiten der chemischen Prozesse für je 10° C. sich mindestens ungefähr verdoppeln; dagegen haben die reinen Diffusionsprozesse einen viel niedrigeren Koeffizienten, etwa 2,6 % pro 1° C., wie er von verschiedenen Forschern bestimmt war. So fand P. de Heen [3] für die Diffusion

[1] Zeit. phys. Chem. **54,** 644 (1906).
[2] Dissertation. Loc. cit.
[3] Bull. belg. Ac. [3] **8,** 219 oder Jahresber. f. Chem. 1884, 145.

von Nitraten einen Zuwachs von 2,7 % pro 1° C. und bei Natriumchlorid von 2,5 % in den Temperaturintervallen zwischen 0° und 60°. J. Schuhmeister[1] bestimmte den Temperaturkoeffizienten für KCl, NaCl und NaJ durchschnittlich zu 2,6 %. W. Nernst[2] berechnete ihn für Salze zu 2,6 % und für Säuren zu 2,4 %. Obige Zahlen beziehen sich auf verdünnte Lösungen. H. F. Weber[3] fand beinahe dieselbe Zahl 2,8 % auch für konzentrierte Lösungen; ebenso hat J. H. Long[4] für konzentrierte Lösungen des NaCl einen Temperaturkoeffizienten 2,6 % zwischen 10° und 25° gefunden.

Ist der Vorgang der $CrCl_2$-Zersetzung am Platinbleche ein reiner Diffusionsvorgang, so soll er einen Koeffizienten von ungefähr 2,6 % zeigen; ist er ein rein chemischer, so muß man ungefähr 10 % erwarten; im Falle aber, daß beide Vorgänge ungleich schnelle sind, würde man einen Zwischenwert bekommen.

Zur Bestimmung des Temperaturkoeffizienten habe ich die folgenden Versuche Nr. 34, 36, 38, 40, 42, 44, 35, 37, 39, 41, 43 und 45 bei verschiedenen Temperaturen zwischen 25° und 55° ausgeführt.

Platinblech I.

Nr. 34. Normalversuch. Platinblech I, frisch mit konzentrierter H_2SO_4 erhitzt. Temperatur 25° C.

Nr. 36. Platinblech I aus Nr. 34. Temperatur 35°.
250 cm^3 1 n HCl + 3,2 cm^3 $CrCl_2$ II.

[1] Wien, Ber. 1879, II, 623.
[2] Zeit. phys. Chem. **2,** 624 (1888).
[3] Wied. Ann. **7,** 536 (1879).
[4] Wied. Ann. **9,** 622 (1880).

250 cm³ 1 n HCl + 3,3 cm³ $CrCl_2$ II.

0,4343 k = 0,00522.
n = 329.
V = 42,06 cm³.
b = 755,7 mm.
ϑ^0 = 13,7°.

t	n	v	0,4343 k
0	—	0,58	
10	336	6,62	
16	334	9,08	0,00615
22	334	11,34	0,00615
30	332	14,07	0,00615
39	330	16,80	0,00618
51	340	19,87	0,00602
66	339	23,20	0,00634
81	335	25,80	0,00613
	335		0,00616

V = 36,82 cm³.
b = 757,1 mm.
ϑ^0 = 13,4°.

Nr. 38. Normalversuch. Platinblech I aus Nr. 36. Temperatur 25° C.

250 cm³ 1 n HCl + 3,3 cm³ $CrCl_2$ II.

0,4343 k = 0,00471.
n = 330.
V = 39,74 cm³.
b = 751,8 mm.
ϑ^0 = 13,8°.

Nr. 40. Platinblech aus Nr. 38. Temperatur 45° C.

250 cm³ 1 n HCl + 3,0 cm³ $CrCl_2$ II.

t	n	v	0,4343 k
0	—	0,2	
13	337	6,91	
21	332	10,35	0,00682
29	339	13,44	0,00694
39	333	16,68	0,00671
49	336	19,40	0,00657
64	334	22,85	0,00671
84	335	26,30	0,00656
	335		0,00672

V = 36,07 cm³.
b = 757,1 mm.
ϑ^0 = 14,0°.

Nr. 42. Platinblech I aus Nr. 40. Temperatur 55°.

250 cm³ 1 n HCl + 3,0 cm³ $CrCl_2$ II.

Nr. 44. Normalversuch. Platinblech I aus Nr. 42. Temperatur 25° C.

250 cm³ 1 n HCl + 3,3 cm³ $CrCl_2$ II.

t	n	v	0,4343 k
0	—	0,5	
10	318	6,35	
15	340	9,35	0,00852
21	316	12,43	0,00823
28	322	15,63	0,00829
37	340	19,28	0,00858
47	330	22,68	0,00869
61	329	26,24	0,00819
	328		0,00842

V = 38,02 cm^3.
b = 753,8 mm.
ϑ^0 = 13,9°.

0,4343 k = 0,00415.
n = 334.
V = 39,81 cm^3.
b = 755,7 mm.
ϑ^0 = 13,9°.

Platinblech II.

Nr. 35. Normalversuch. Platinblech II. Temperatur 25° C.
250 cm^3 1 n HCl + 3,3 cm^3 $CrCl_2$ II.

0,4343 k = 0,00444.
n = 330.
V = 42,72 cm^3.
b = 755,7 mm.
ϑ^0 = 13,9°.

Nr. 37. Platinblech aus Nr. 35. Temperatur 35° C.
250 cm^3 1 n HCl + 3,2 cm^3 $CrCl_2$ II.

t	n	v	0,4343 k
0	—	0,2	
35	342	10,21	
44	328	13,31	0,00533
56	340	17,22	0,00544
71	334	21,51	0,00565
86	336	25,07	0,00570
106	333	28,70	0,00546
129	338	32,04	0,00576
	336		0,00566

V = 41,41 cm^3.
b = 757,1 mm.
ϑ^0 = 13,7°.

Nr. 39. Normalversuch. Platinblech II aus Nr. 37. Temperatur 25° C.

Nr. 41. Platinblech II aus Nr. 39. Temperatur 45° C.

250 cm³ 1 n HCl + 3,3 cm³ $CrCl_2$ II.

0,4343 k = 0,00436.
n = 333.
[V = 40,00 cm³.] [1]
b = 751,8 mm.
ϑ^0 = 13,9°.

250 cm³ 1 n HCl + 3,0 cm³ $CrCl_2$ II.

t	n	v	0,4343 k
0	—	0,2	
26	339	9,21	
34	346	12,38	0,00601
44	333	16,11	0,00646
54	330	19,22	0,00623
69	336	23,40	0,00672
89	335	27,58	0,00658
	336		0,00640

V = 39,39 cm³.
b = 757,1 mm.
ϑ^0 = 14,1°.

Nr. 43. Platinblech II aus Nr. 41. Temperatur 55° C.
250 cm³ 1 n HCl + 3,0 cm³ $CrCl_2$ II.

t	n	v	0,4343 k
0	—	0,60	
19	316	8,10	
25	320	11,09	0,00755
32	333	14,28	0,00774
40	334	17,85	0,00873
49	330	20,94	0,00790
60	329	24,20	0,00821
73	327	27,30	0,00829
	327		0,00807

V = 38,30 cm³.
b = 753,8 mm.
ϑ^0 = 14,0°.

Nr. 45. Normalversuch. Platinblech II aus Nr. 43. Temperatur 25° C.
250 cm³ 1 n HCl + 3,3 cm³ $CrCl_2$ II.

0,4343 k = 0,00407.
n = 334.
V = 40,83 cm³.
b = 755,7 mm.
ϑ^0 = 14,0°.

[1] Wegen Beschädigung des Apparates konnte der Versuch nicht zu Ende geführt werden; das Endvolum wurde als dasselbe angenommen, wie in dem gleichzeitig ausgeführten Versuche Nr. 38. Der ± 0,1 cm³ Unterschied ist ohne Belang.

Aus diesen Daten wurde der Temperaturkoeffizient berechnet (Tabelle 4).

Tabelle 4.

Nr.	Temp.	0,4343 k beob.	0,4343 k korr.	Temp.-Koeff.
		Platinblech I		
Normalv. 34	25°	0,00522	0,00522	—
36	35°	0,00616	0,00646	2,38 %
Normalv. 38	25°	0,00471	—	—
Normalv. 38	25°	0,00471	0,00471	—
40	45°	0,00672	0,00699	2,42 %
42	55°	0,00842	0,00910	3,10 %
Normalv. 44	25°	0,00415	—	—
		Platinblech II		
Normalv. 35	25°	0,00444	0,00444	—
37	35°	0,00566	0,00576	2,97 %
Normalv. 39	25°	0,00436	—	—
Normalv. 39	25°	0,00436	0,00436	—
41	45°	0,00640	0,00655	2,50 %
43	55°	0,00807	0,00844	3,12 %
Normalv. 45	25°	0,00407	—	—
			Mittel :	**2,75** %

Die Korrekturen waren so angebracht, daß man den Abfall in der Konstante zwischen zwei nach einander folgenden Normalversuchen z. B. Nr. 38 und 44 durch die Anzahl der Versuche dividierte, also $\frac{0{,}00471-0{,}00415}{3} = 0{,}00019$. Dieses Korrektionsglied wird zu 0,4343k im Versuch Nr. 40 einmal, im Nr. 42 zweimal addiert, vorher jedoch proportional der Erhöhung der Konstante durch Temperatur auch

erhöht, also in Nr. 40 : $\frac{0,00672}{0,00471} \times 0,00019 = 0,00027$ und daraus 0,00672 + 0,00027 = 0,00699; ebenso im Nr. 42 : $\frac{0,00842}{0,00471} \times 2 \times 0,00019 = 0,00068$ und daraus 0,00842 + 0,00068 = 0,00910, als korrigierte Konstante.

Der gefundene Temperaturkoeffizient 2,75 % steht so nahe dem Wert 2,6 %, daß man *den ganzen Vorgang der $CrCl_2$-Zersetzung am platinierten Platinbleche nur als reinen Diffusionsvorgang betrachten muß,* so daß hiernach auch in unserem Falle die Geschwindigkeit des chemischen Prozesses vielmal schneller als die der Diffusion ist.

Ich möchte noch die Temperaturkoeffizienten, wie sie von anderen Autoren für ähnliche Fälle bestimmt waren, hier mitteilen. E. Brunner[1] fand ihn bei Auflösung der Benzoësäure in Wasser zu 5 %, des Marmors in Salzsaüre zu 2,7 %, der Magnesia in HCl zu 4,9 %, der Magnesia in Benzoësäure zu 5,2 %, des Magnesiums in Salzsäure zu 2,9 %. Derselbe Autor bekam bei der Elektrolyse von Jod-Jodkaliumlösungen, sowohl bei Verwendung von blanken wie platinierten Platinelektroden den Wert ca. 2 %[2]. J. Teletow[3] bestimmte den Koeffizienten bei der H_2O_2-Zersetzung am Platin zu 2,8 %.

Die sehr hohen Werte, die E. Brunner bei der Auflösung von Benzoësäure in Wasser oder von Magnesia in Salzsäure beobachtet hat, erklärt derselbe Autor, indem er annimmt, daß « bei Erhöhung der Temperatur die adhärierende Schicht infolge Abnehmens der inneren Reibung des Wassers ver-

[1] Zeit. phys. Chem. **51,** 95 (1905).
[2] Zeit. phys. Chem. **56,** 321 (1906).
[3] Dissertation. Loc. cit.

kleinert wird ». Diese Erklärungsweise sollte ja alle Diffusionsvorgänge in heterogenen Systemen betreffen, was aber nicht der Fall ist, wie aus den obigen Werten für die Auflösung des Marmors oder des Magnesiums in Salzsäure zu ersehen ist. Die fast vollkommene Identität einiger Brunner'schen, sowie der von J. Teletow und der von mir erhaltenen Temperaturkoeffizienten mit dem für reine Diffusionsvorgänge würde dagegen darauf hindeuten, daß die innere Reibung keinen oder höchstens einen unbedeutenden Einfluß auf die Dicke der adhärierenden Schicht ausübt. Den Grund für einen abnorm großen Temperaturkoeffizienten muß man darnach irgendwo anders suchen.

15. Einfluss der Salzsäurekonzentration.

In allen bisherigen Versuchen war die Molarität der HCl viele Male, ca. 75 Mal größer, als die des $CrCl_2$. Da außerdem das H-Jon bedeutend schneller als andere Jonen diffundiert, so ist es immer am Platinbleche im Überschusse vorhanden. Nun erhebt sich die Frage, ob und in wie weit sich die Konstante 0,4343 k mit der Änderung der H-Konzentration verschiebt. In folgenden Versuchen Nr. 70, 72, 74, 76, 78, 80, 82 und 85 variiert die HCl-Konzentration zwischen 5 und $^1/_{10}$ normal.

Nr. 70. Normalversuch. Platinblech I. Salzsäure 3 normal.

250 cm^3 3 n HCl + 7 cm^3 $CrCl_2$ III.

HCl : $CrCl_2$ = 287,8 : 1.

Nr. 72. Platinblech I aus Nr. 70. Salzsäure 5 normal.

250 cm^3 5 n HCl + 7 cm^3 $CrCl_2$ III.

HCl : $CrCl_2$ = 456,4 : 1

0,4343 k = 0,00468.
n = 339.
V = 30,80 cm³.
b = 756,3 mm.
ϑ° = 13,8°.

Nr. 74. Platinblech I aus Nr. 72. Salzsäure 2 normal. 250 cm³ 2 n. HCl + 7 cm³ $CrCl_2$ III.

HCl : $CrCl_2$ = 185,2 : 1

t	n	v	0,4343 k
0	—	0,40	
16	333	5,03	
24	345	7,28	0,00474
34	335	9,72	0,00452
44	339	11,91	0,00451
56	336	14,27	0,00454
69	335	16,52	0,00454
85	335	18,92	0,00459
104	337	21,15	0,00449
	337		0,00456

V = 31,93 cm³.
b = 756,0 mm.
ϑ = 13,9°.

Nr. 78. Normalversuch. Platinblech I aus Nr. 76. Salzsäure 0,5 normal.

t	n	v	0,4343 k
0	—	0,38	
16	340	4,77	
23	342	6,72	0,00453
34	333	9,42	0,00437
45	336	11,85	0,00440
57	340	14,63	(0,00524)
70	337	16,86	0,00446
97	333	20,66	0,00449
114	337	22,50	0,00433
136	332	24,49	0,00440
165	343	26,50	0,00436
	337		0,00441

V = 32,45 cm³.
b = 754,8 mm.
ϑ = 13,9°.

Nr. 76. Normalversuch. Platinblech I aus Nr. 74. Salzsäure 3 normal.

250 cm³ 3 n HCl + 7 cm³ $CrCl_2$ III.

HCl : $CrCl_2$ = 285,9 : 1.

0,4343 k = 0,00471.
n = 338.
V = 31,16 cm³.
b = 753,9 mm.
ϑ = 14,3°.

Nr. 80. Platinblech I aus Nr. 78. Salzsäure 0,1 normal.

250 cm³ 0,5 n HCl + 7 cm³ $CrCl_2$ III.

HCl : $CrCl_2$ = 50,9 : 1.

0,4343 k = 0,00355.
n = 338.
V = 29,27 cm³.
b = 752,5 mm.
θ = 14,2°.

250 cm³ 0,1 n HCl + 7 cm³ $CrCl_2$ III.

HCl : $CrCl_2$ = 10,1 : 1

t	n	v	0,4343 k
0	—	0,17	
45	323	1,39	
60	332	1,77	0,00039
75	336	2,18	0,00043
105	330	3,00	0,00043
135	328	3,76	0,00042
165	336	4,49	0,00041
195	337	5,21	0,00042
	332		0,00042

[V = 29,60 cm³.]
b = 751,8 mm.
θ = 14,5°.

Nr. 82. Platinblech I aus Nr. 80. Salzsäure 0,3 normal.

250 cm³ 0,3 n HCl + 7 cm³ $CrCl_2$ III.

HCl : $CrCl_2$ = 30,3 : 1.

t	n	v	0,4343 k
0	—	0,45	
24	341	3,31	
39	334	5,25	0,00219
54	337	7,00	0,00213
69	343	8,74	0,00228
84	342	10,21	0,00208
99	332	11,42	0,00183
114	334	12,80	0,00224
129	330	13,81	0,00176
144	334	15,00	0,00222
159	336	15,95	0,00190
174	339	16,91	0,00206
189	343	17,72	0,00186
204	340	18,58	0,00211
	337		0,00204

Nr. 85. Normalversuch. Platinblech I aus Nr. 82. Salzsäure 0,5 normal.

250 cm³ 0,5 n HCl + 7 cm³ $CrCl_2$ III.

HCl : $CrCl_2$ = 50,3 : 1.

0,4343 k = 0,00309.
n = 338.
V = 26,74 cm³.
b = 754,7 mm.
θ = 15,0°.

V = 29,95 cm³.
b = 752,4 mm.
θ = 14,4°.

In der folgenden Tabelle 5 finden wir die Resultate zusammengestellt.

Tabelle 5.

Nr.	$HCl : CrCl_2$	Normalität HCl	0,4343 k beob.	0,4343 k korrig.
Normalv. 70	287,8 : 1	3	0,00468	0,00468
72	456,4 : 1	5	0,00441	0,00440
74	185,2 : 1	2	0,00456	0,00454
Normalv. 76	285,9 : 1	3	0,00471	—
Normalv. 78	50,9 : 1	0,5	0,00355	0,00355
80	10,1 : 1	0,1	0,00042	0,00044
82	30,3 : 1	0,3	0,00204	0,00222
Normalv. 85	50,3 : 1	0,5	0,00309	—

Die Korrekturen sind so wie in der Tabelle 4 angebracht.

Wider Erwarten *übt die HCl-Konzentration einen großen Einfluß auf die Konstante aus.* Das Bild dieses Einflusses wird anschaulicher, wenn wir die Kurve (Fig. 3) aufzeichnen, deren Ordinaten die Konstanten und deren Abscissen die HCl-Normalitäten darstellen. Die Kurve steigt anfangs sehr rasch; für die HCl-Konzentration = 0 (also in neutraler Lösung) ist die Reaktionsgeschwindigkeit = 0 (oder beinahe gleich 0), was schon M. Berthelot und T. Döring beobachtet haben (vgl. Einleitung). Bei ungefähr 3 n HCl scheint die Kurve ein Maximum zu erreichen.

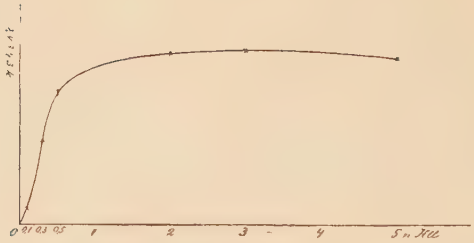

Fig. 3.

Wenn wir jetzt nach einer Erklärung des HCl Einflusses fragen, so ist es nicht ganz leicht, darauf zu antworten. Nach dem vorhergehenden Kapitel verläuft die Reaktion :

$$\text{VI.} \qquad Cr^{\cdot\cdot} + H^{\cdot} = Cr^{\cdot\cdot\cdot} + \frac{1}{2} H_2$$

sehr schnell, so daß ihre Beeinträchtigung durch die Konzentrationsänderung eines ihrer reagierenden Teile von gar keinem Einflusse auf die allgemeine Geschwindigkeit bleiben sollte. Es muß also die Ursache in der Beeinträchtigung der Diffusion liegen. In erster Linie wurde an die Theorie von R. Abegg und E. Bose [1] gedacht, nach welcher der überschüssige Zusatz eines der Jonen die Diffusion des anderen vergrößert oder vermindert, je nachdem der zweite schneller oder langsamer wandert als der erste. Für unseren Fall ist aber diese Theorie nicht anwendbar, da Cl-Jon überhaupt nicht durch die ruhende Schicht mitdiffundiert. Der ganze Diffusionsprozeß äußert sich in einem Hindiffundieren von $Cr^{\cdot\cdot}$ und $H^{\cdot}$ zum Platin und in einem Fortdiffundieren von $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ vom Platin. Zwischen diesen einander entgegen-

[1] Zeit. phys. Chem. **30,** 545 (1899).

wandernden Jonen muß ein stationäres elektrisches Gleichgewicht bestehen. Cl-Jon spielt hier keine Rolle.

Man muß also eine andere Erklärung suchen und die Bildung komplexer Verbindungen zu Hilfe nehmen. Zu solchen zeigen die Chromiverbindungen besondere Tendenz. Wir kennen eine ganze Reihe von Doppelchloriden, wie $CrCl_3.KCl$, $CrCl_3.3\,KCl$, $CrCl_3.2\,KCl.2H_2O$[1]. Da Chromichlorid in meinen $CrCl_2$-Präparaten zugegen ist, (vgl. Kap. 2 « Analyse »), so ist die Bildung von $xCrCl_2.yCrCl_3$ nicht ausgeschlossen. Eine solche komplexe Verbindung muß langsamer diffundieren, als $Cr^{\cdot\cdot}$ und dadurch die Konstante 0,4343 k erniedrigen. In Gegenwart von HCl wird vermutlich dieser Komplex gespalten und ihm $CrCl_3$ entzogen, wodurch $CrCl_2$ frei wird. Es versteht sich darnach von selbst, daß je konzentrierter die Salzsäure ist, desto mehr freies $CrCl_2$ entsteht und desto schneller seine Diffusion erfolgt. Der Einfluß der HCl-Konzentration wird somit ganz einfach erklärt.

Aus obiger Annahme von Komplexbildungen folgen noch zwei Schlüsse. Erstens sollten die Chloride, z. B. KCl, gleich der HCl wirken und dem Komplexe das Chromichlorid entziehen ; zweitens sollte der Zusatz von $CrCl_3$ die Geschwindigkeitskonstante erniedrigen. Beide Schlüsse werden in den folgenden Kapiteln geprüft.

16. Zusatz von Chloriden.

Es wurden Versuche unter Zusatz von KCl und $CaCl_2$ angestellt. Man löste eine abgewogene Menge Salz in der Reaktionsflüssigkeit, für diese Versuche in

[1] Dammer. Handb. der anorg. Chem., Chromisalze.

einer 0,5 normalen Salzsäure ; mit 1 normaler Säure würden die durch Salz verursachten Änderungen der Konstante etwas zu undeutlich sein.

KCl-Zusatz.

Nr. 120. Normalversuch. Platinblech I. Salzsäure 0,5 normal.

250 cm^3 0,5 n HCl + 2,5 cm^3 $CrCl_2$ IV.

0,4343 k = 0,00299.
n = 344.
[V = 34,90 cm^3.]
b = 767,0 mm.
ϑ = 15,2°.

Nr. 121. Platinblech I aus Nr. 120. Salzsäure 0,5 normal. Kaliumchlorid 0,5 normal.

250 cm^3 0,5 n HCl + 9,29g. KCl + 2,5 cm^3 $CrCl_2$ IV.

t	n	v	0,4343 k
0	—	0,68	
32	340	8,85	
43	345	10,90	0,00320
58	340	13,44	0,00316
81	335	16,80	0,00315
103	342	19,42	0,00303
123	326	21,73	0,00343
	338		0,00320

V = 35,20 cm^3.
b = 765,0 mm.
ϑ = 15,2°.

Nr. 123. Normalversuch. Platinblech I aus Nr. 121. Salzsäure 0,5 normal.

250 cm^3 0,5 n HCl + 2,5 cm^3 $CrCl_2$ IV.

0,4343 k = 0,00245.
n = 340.
V = 36,98 cm^3.
b = 765,0 mm.
ϑ = 14,8°.

Nr. 125. Platinblech I aus Nr. 123. Salzsäure 0,5 norm. KCl — 1 normal.

250 cm^3 0,5 n HCl + 18,59g KCl + 2,5 cm^3 $CrCl_2$ IV.

t	n	v	0,4343 k
0	—	0,65	
27	338	5,52	
37	344	7,47	0,00296
47	340	9,28	0,00294
62	355	11,43	— [1]

[1] Zwischen 47 und 62 Minuten stand die Uhr auf einmal still. Diese Periode ist darum ausgelassen.

77	328	13,74	0,00300
92	330	15,68	0,00279
112	330	18,12	0,00261
132	334	20,23	0,00288
	337		0,00291

V = 35,11 cm³.
b = 761,0 mm.
θ = 15,2°.

Nr. 127. Normalversuch. Platinblech I aus Nr. 125. Salzsäure 0,5 normal.

250 cm³ 0,5 n HCl + 2,5 cm³ $CrCl_2$ IV.

0,4343 k = 0,00219.
n = 338.
V = 35,25 cm³.
b = 758,2 mm.
θ = 15,2°.

In der folgenden Tabelle 6 sind die Zahlen übersichtlicher zusammengestellt.

Tabelle 6.

Nr.	Normalität HCl + KCl	0,4343 k beob.	0,4343 k korr.	Zuwachs in %
Normalv. 120	0,5 + 0	0020,99	0,00299	—
121	0,5 + 0,5	0,00320	0,00347	16,0 %
Normalv. 123	0,5 + 0	0,00245	—	—
Normalv. 123	0,5 + 0	0,00245	0,00245	—
125	0,5 + 1	0,00291	0,00304	24,1 %
Normalv. 127	0,5 + 0	0,00219	—	—

Zusatz von KCl verursacht eine Vergrößerung der Geschwindigkeitskonstante, wodurch der erste Schluß des vorigen Kapitels bestätigt wird. Diese Vergrößerung ist nur wenig von der durch HCl ver-

ursachten verschieden ; bei Erhöhung der HCl-Konzentration in 0,5 normaler Salzsäure um 0,5 n HCl wächst die Konstante um 19 % (wie aus der Kurve Fig. 3 zu entnehmen ist), während dieser Zuwachs durch Zusatz von 0,5 n KCl 16 % beträgt.

Ich wollte mich auch davon überzeugen, ob KCl ohne Anwesenheit der Säure die Reaktion in Gang setzen kann. Der Versuch Nr. 137 zeigt, daß dies nicht der Fall ist.

Nr. 137. Platinblech I. Ohne Säure, mit 0,5 n KCl. 250 cm^3 Wasser + 9,30 g. KCl + 2,5 cm^3 $CrCl_2$ IV.

t	n	v
0	—	0,12
95	332	0,12
125	327	0,12
145	332	0,15
170	329	0,15

$CaCl_2$-Zusatz. Calciumchlorid wurde als wasserfreies Salz abgewogen und, ähnlich wie bei KCl, in der Reaktionsflüssigkeit gelöst.

Nr. 132. Normalversuch. Platinblech II. Salzsäure 0,5 n.
250 cm^3 1 n HCl + 2,5 cm^3 $CrCl_2$ IV.

0,4343 k = 0,00293.
n = 341
V = 35,44 cm^3.
b = 752,5 mm.
ϑ = 14,5°.

Nr. 134. Platinblech aus Nr. 132. Salzsäure 0,5 n mit 0,68 n $\frac{CaCl_2}{2}$.
250 cm^3 0,5 n HCl + 9,43 g $CaCl_2$ + 2,5 cm^3 $CrCl_2$ IV.

t	n	v	0,4343 k
0	—	1,4	
36	343	6,57	
48	342	8,93	0,00316
60	335	11,10	0,00317
75	332	13,50	0,00309

95	342	16,42	0,00320
120	342	19,20	0,00289
	339		0,00310

V = 34,80 cm³.
b = 751,0 mm.
θ = 15,2°.

Nr. 136. Normalversuch. Platinblech II aus Nr. 134. Salzsäure 0,5 normal.
250 cm³ 0,5 n HCl + 2,5 cm³ $CrCl_2$ IV.

0,4343 k = 0,00259.
n = 333.
V = 36,14 cm³.
b = 749,1 mm.
θ = 15,0°.

Wie seither ordnen wir die Resultate tabellarisch an.

Tabelle 7.

Nr.	Normalität HCl + ½ $CaCl_2$	0,4343 k beob.	0,4343 k korr.	Zuwachs
Normalv. 132	0,5 + 0	0,00293	0,00293	—
134	0,5 + 0,68	0,00310	0,00327	11,6 %
Normalv. 136	0,5 + 0	0,00259	—	—

$CaCl_2$ wirkt auch beschleunigend auf die Konstante, jedoch viel schwächer, als äquivalente Mengen von HCl oder KCl ; während HCl beim Steigen der Cl-Normalität von 0,5 n auf (0,5 + 0,68) n-HCl einen Zuwachs um 22,5 % hervorruft (aus der Kurve Fig. 3 entnommen) verursacht $CaCl_2$ nur eine 11,6 %-ige Erhöhung.

17. Versuche mit $CrCl_3$-Zusatz.

Der zweite Schluß des Kapitels 15 wurde durch die Versuche Nr. 59, 61, 63, 65, 71 und 73 geprüft und als vollkommen bestätigt gefunden. Die $CrCl_3$-Lösung wurde nach der im Kapitel 3 angegebenen Methode bereitet und in abgemessener Menge der Reagierflüssigkeit zugesetzt.

Nr. 59. Normalversuch. Platinblech II.

250 cm³ 1 n HCl + 3,3 cm³ $CrCl_2$ II.

0,4343 k = 0,00392.
n = 333.
V = 37,59 cm³.
b = 756,2 mm.
ϑ = 14,1°.

Nr. 61. Platinblech II aus Nr. 59. Mit $CrCl_3$ Zusatz.

240 cm³ 1 n HCl + 8,8 cm³ 0,646 mol. Cr^{III} + 3,3 cm³ $CrCl_2$ II.

t	n	v	0,4343 k
0	—	0,48	
33	337	8,11	
46	337	10,98	0,00359
59	338	13,50	0,00351
74	344	16,03	0,00333
89	347	18,20	0,00329
104	333	20,12	0,00307
124	331	22,32	0,00331
	338		0,00341

V = 36,28 cm³.
b = 758,8 mm.
ϑ = 13,9°.

Nr. 63. Normalversuch. Platinblech aus Nr. 61.

250 cm³ 1 n HCl + 3,3 cm³ $CrCl_2$ II.

0,4343 k = 0,00388.
n = 336.
V = 31,17 cm³.
b = 759,6 mm.
ϑ = 14,0°.

Nr. 65. Normalversuch. Platinblech II aus Nr. 63.

250 cm³ 1 n HCl + 5 cm³ $CrCl_2$ II.

0,4343 k = 0,00392.
n = 335.
V = 24,89 cm³.
b = 764,4 mm.
ϑ = 13,9°.

Nr. 71. Platinblech II aus Nr. 69 [1]. Mit $CrCl_3$-Zusatz.

250 cm³ 1 n HCl + 5,5 cm³ 0,646 mol. Cr^{III} + 5 cm³ $CrCl_2$ II.

t	n	v	0,4343 k
0	—	0,12	
30	335	2,82	
41	338	4,62	0,00398
56	347	6,58	0,00353
72	346	8,76	0,00346
99	341	10,58	0,00366
125	340	12,41	0,00301
153	344	14,09	0,00311
	342		0,00346

V = 21,65 cm³.
b = 756,3 mm.
θ = 14,0°.

Nr. 73. Normalversuch. Platinblech aus Nr. 71.

250 cm³ 1 n HCl + 5 cm³ $CrCl_2$ II.

0,4343 k = 0,00363.
n = 337.
V = 22,21 cm³.
b = 754,8 mm.
θ = 14,0°.

In der nachstehenden Tabelle 8 sind die Resultate zusammengestellt und korrigiert.

Tabelle 8.

Nr.	Molarität des zugesetzten Cr^{III} in der Reaktionsflüssigkeit	0,4343 k beob.	0,4343 k korr.	Abnahme
Normalv. 59	0	0,00391	0,00391	—
61	0,0227	0,00341	0,00340	13,0 %
Normalv. 63	0	0,00388	—	—
Normalv. 65 [1]	0	0,00392	0,00392	—
71	0,0143	0,00346	0,00367	6,4 %
Normalv. 73	0	0,00363	—	—

[1] Zwischen Nr. 65 und 71 waren mit Platinblech II zwei andere Versuche Nr. 67 und 69 ausgeführt.

Durch Zusatz von dreiwertigem Chromsalz fällt die Konstante. Da Chromichlorid eines der Reaktionsprodukte ist, so könnte man meinen, daß es der Reaktion VI entgegenwirkt und sie dadurch verlangsamt. Nun verläuft aber diese Reaktion so schnell, daß sie auf die Geschwindigkeit des ganzen Vorganges ohne Einfluß bleibt; darum muß auch die Veränderung der $CrCl_3$-Anfangskonzentration ohne Einfluß bleiben.

Die Erklärung durch Bildung eines Komplexes $xCrCl_2 . yCrCl_3$ scheint die richtige zu sein. Man frägt sich jedoch, warum 0,4343 k während der Reaktion denselben Wert behält, obgleich die $CrCl_3$-Menge fortwährend wächst. Der Grund liegt vielleicht im folgenden. Gemäß der Gleichung:

$$xCrCl_2 + yCrCl_3 \rightleftarrows xCrCl_2 . yCrCl_3$$

ist die Konzentration des komplexen Salzes:

$$\text{VII.} \quad [xCrCl_2\ yCrCl_3] = K\,[CrCl_2]^x . [CrCl_3]^y ,$$

wo K die Gleichgewichtskonstante und $[CrCl_2]$ sowie $[CrCl_3]$ die Konzentrationen der entsprechenden Salze bedeuten. In dem Versuch Nr. 59 ist $[CrCl_2] = 16$ Millimole und $[CrCl_3] = 6{,}8$ Millimole (vgl. Kapitel « Analyse »). Die Summe $16 + 6{,}8 = 22{,}8$ Milimole bleibt natürlich während des Versuches konstant. Setzen wir in die Gleichung VII in beliebigen Zeiten: $0, t_1, t_2, t_3$ u. s. w. für $[CrCl_2]$ die Werte 16, 14, 10, 6 und 4, dann für $[CrCl_3]$ in denselben Zeiten entsprechend 6,8, 8,8, 12,8, 16,8 und 18,8, so berechnet sich das Verhältnis $\frac{[xCrCl_2 . yCrCl_3]}{[CrCl_2]}$:

für $x=1, y=2$	$x=1, y=1$	$x=2, y=1$	$x=3, y=1$
$46 \times K_1$	$6{,}8 \times K_2$	$109 \times K_3$	$1741 \times K_4$
$77 \times$ »	$8{,}8 \times$ »	$123 \times$ »	$1725 \times$ »
$164 \times$ »	$12{,}8 \times$ »	$128 \times$ »	$1280 \times$ »
$282 \times$ »	$16{,}8 \times$ »	$101 \times$ »	$605 \times$ »
$353 \times$ »	$18{,}8 \times$ »	$75 \times$ »	$301 \times$ »

Wir sehen, daß das Verhältnis $\frac{[xCrCl_2 . yCrCl_3]}{[CrCl_2]}$ für ungefähr $x = 2$, $y = 1$ in gewissen Grenzen konstant bleibt. Dann verläuft der Vorgang, als ob in der Lösung ein einheitlicher Stoff anwesend wäre. 0,4343 k behält somit seine Konstanz. Für $x = 3, y = 1$ müßte die Konstante 0,4343k sich vergrößern, für $x = 1$, $y = 2$ dagegen fallen. Steigt nun die Konzentration $[CrCl_3]$, wie z. B. in Nr. 61 um 22,7 Millimole, so wird das Verhältnis $\frac{[xCrCl_2 . yCrCl_3]}{[CrCl_2]}$ für $x = 2$, $y = 1$ in die Höhe gehen ; dadurch fällt die Konstante, ohne jedoch ihre Unveränderlichkeit während eines einzelnen Versuches einzubüßen. Da diese ganze Erklärung vom absoluten Werte des K unabhängig ist, so *scheint es, als ob wirklich in der Lösung zum Teil eine Verbindung, etwa von der Formel: $2CrCl_2 . CrCl_3$ vorhanden wäre.*

18. Aenderung der $CrCl_2$-Anfangskonzentration.

Nach ähnlichen Betrachtungen, wie bei HCl und $CrCl_3$, sollte die Beeinträchtigung der chemischen Reaktion VI durch Aenderung der $CrCl_2$ Anfangskonzentration gar keinen Einfluß auf die Gesamtgeschwindigkeit haben. Ebenso bleibt die Konstante 0,4343k, wie es aus der Diffusionsgleichung III folgt, unabhängig von der $CrCl_2$ Konzentration. Im Sinne

der Komplexbildung muß dagegen der vergrößerte Zusatz der $CrCl_2$-Lösung eine Erniedrigung von 0,4343k hervorrufen.

Um dies zu entscheiden, wurden folgende Versuche Nr. 44, 46, 48, 50, 52, 54 und 56 ausgeführt.

Nr. 44. Normalversuch. Platinblech I. Molarität von $CrCl_2$ in der Reaktionsflüssigkeit = 0,0132 mol. $CrCl_2$.

250 cm^3 1 n HCl + 3,3 cm^3 $CrCl_2$ II.

0,4343 k = 0,00415.
n = 334.
V = 39,81 cm^3.
b = 755,7 mm.
ϑ = 13,9°.

Nr. 46. Platinblech I aus Nr. 44. Molarität von $CrCl_2$ in Reaktionsflüssigk. = 0,0193 mol. $CrCl_2$.

250 cm^3 1 n HCl + 4,95cm^3 $CrCl_2$.

t	n	v	0,4343 k
0	—	1,6	
8	343	5,80	
16	319	9,32	0,00374
25	334	12,91	0,00364
36	333	17,08	0,00378
47	333	21,02	0,00392
60	345	25,10	0,00384
73	328	28,82	0,00392
88	328	32,52	0,00384
111	332	37,50	0,00399
134	337	41,61	0,00408
161	336	45,31	0,00393
	333		0,00387

V = 58,64 cm^3.
b = 757,5 mm.
ϑ = 13,7°.

Nr. 48. Platinblech I aus Nr. 46. Molarität $CrCl_2$ in Reak.-Fl. = 0,0269 mol. $CrCl_2$.

250 cm^3 1 n HCl + 6,6 cm^3 $CrCl_2$ II.

t	n	v	0,4343 k
0	—	1,00	
8	330	6,71	

Nr. 50. Normalversuch. Platinblech I aus Nr. 48. Molarität $CrCl_2$ in Reaktionsflüssigkeit = 0,0132 mol. $CrCl_2$.

0,4343 k = 0,00356.
n = 333.
V = 40,23 cm^3.
b = 749,1 mm.
ϑ° = 14,0°.

17	330	11,80	0,00343
27	336	16,92	0,00334
37	334	21,78	0,00343
47	331	26,35	0,00349
60	330	31,63	0,00340
75	325	37,42	0,00362
90	341	42,54	0,00362
105	338	46,98	0,00356
124	326	49,81	
144	330	54,61	0,00364
169	336	59,37	0,00347
199	336	64,15	0,00365
	333		0,00351

V = 80,90 cm^3.
b = 754,9 mm.
ϑ = 14,0_2.

Nr. 52. Platinblech I aus Nr. 50. Molarität $CrCl_2$ = 0,0400 mol. $CrCl^o$.

250 cm^3 1 n HCl + 9,9 cm^3 $CrCl_2$ II.

t	n	v	0,4343 k
0	—	0,5	
5	328	6,50	
12	338	11,76	0,00306
19	338	16,72	0,00299
26	340	21,64	0,00314
34	340	26,85	0,00306
45	336	33,72	0,00314
56	338	40,10	0,00316
66	333	45,60	0,00324
78	320	50,02	
92	344	56,45	0,00315
110	340	64,12	0,00328
130	318	71,72	0,00340
150	324	78,02	0,00328
175	340	84,79	0,00335
	334		0,00318

Nr. 54. Platinblech I aus Nr. 52. Molarität $CrCl_2$ = 0,0065 mol. $CrCl_2$.

250 cm^3 1 n HCl + 1,6 cm^3 $CrCl_2$ II.

t	n	v	0,4343 k
0	—	0,00	
24	338	3,01	
34	348	4,30	0,00358
49	335	6,02	0,00352
64	337	7,43	0,00324
81	334	9,02	0,00368
96	332	10,20	0,00352
116	335	11,51	0,00334
141	333	12,98	0,00365
166	330	14,10	0,00338
	336		0,00346

V = 19,31 cm^3.
b = 753,8 mm.
ϑ = 13,9°.

V = 116,64 cm³.
b = 749,6 mm.
ϑ = 14,0°.

Nr. 56. Normalversuch. Platinblech I aus Nr. 54. Molarität $CrCl_2$ = 0,0126 mol. $CrCl_2$.
250 cm³ 1 n HCl + 3,3 cm³ $CrCl_2$ II.

0,4343 k = 0,00344.
n = 336.
V = 37,99 cm³.
b = 754,1 mm.
ϑ^0 = 13,9°.

Die Gasbüretten faßten nur 50 cm³; in Fällen, (Nr. 46, 48 und 52) wo mehr Wasserstoffgas zu erwarten war, wurde der Rührer in einem gewissen Momente (bezeichnet mit — - in der t-Kolumne) abgestellt; dann wartete man bis die Reaktion zum Stillstand kam, was nahezu sofort geschah und las das Niveau in der Bürette ab. Nun wurde das Wasserstoffgas aus der Bürette herausgelassen, das Niveau notiert und der Rührer wieder in Gang gesetzt. Der Verlauf der Reaktion war sofort wieder ein regelmäßiger.

Die Resultate stellen sich tabellarisch wie folgt:

Tabelle 9.

Nr.	Cm³ der $CrCl_2$ Lösung	Molarität $CrCl_2$	0,4343 k beob.	0,4343 k korr.	Abnahme
Normv. 44	3,3	0,0132	0,00415	0,00415	—
46	4,95	0,0193	0,00387	0,00406	2,17 %
48	6,6	0,0269	0,00351	0,00389	6,27 %
Normv. 50	3,3	0,0132	0,00356	—	—
Normv. 50	3,3	0,0132	0,00356	0,00356	—
52	9,9	0,0400	0,00318	0,00322	9,55 %
54	1,6	0,0065	0,00346	0,00354	0,56 %
Normv. 56	3,3	0,0132	0,00344	—	—

Die Erhöhung der anfänglichen $CrCl_2$-Konzentration verursacht ein geringes Sinken der Geschwindigkeitskonstante 0,4343k. Dieser Befund beweist noch einmal die Richtigkeit der oben entwickelten über die Bildung eines Komplexes zwischen $CrCl_2$ und Anschauung $CrCl_3$. Es wäre interessant, eine solche Verbindung auf präparativem Wege darzustellen ; meine Arbeit ging nicht in dieser Richtung, daher verzichtete ich auf ihre Verfolgung.

19. Einfluss von Nichtelektrolyten.

S. Arrhenius [1] schreibt : « Wenn das Wasser, in welchem ein Versuchskörper (z. B. KJ) diffundiert, einen fremden Körper (z. B. Alkohol) aufgelöst enthält, so ist die Diffusionsgeschwindigkeit des Versuchskörpers (des KJ) im allgemeinen etwas kleiner als in reinem Wasser, und je größere Mengen vom fremden Körper im Wasser sich befinden, desto geringer wird die Diffusionsgeschwindigkeit ». Da die *Diffusion* auch in der $CrCl_2$-Katalyse am Platinbleche die Hauptrolle spielt, so muß man erwarten, daß *Nichtelektrolyte* auch hier die *Geschwindigkeitskonstante* 0,4343 k vermindern werden.

In nachstehenden Versuchen wurde unter Zugabe von *Alkohol* und *Zucker* gearbeitet und das Sinken der Konstante beobachtet.

Zusatz von Alkohol. Es wurde ein abgemessenes Volum 96 %-igen Alkohols zu 125 cm^3 2 n-HCl zugefügt und auf 250 cm^3 aufgefüllt.

[1] Zeit. phys. Chem. **10,** 55 (1892).

Nr. 102. Normalversuch. Platinblech II, frisch mit H_2SO_4 erhitzt.

250 cm³ 1 n HCl + 2,5 cm³ $CrCl_2$ IV.

0,4343 k = 0,00429.
n = 335.
V = 37,05 cm³.
b = 761,7 mm.
ϑ = 19,2°.

Nr. 104. Platinblech II aus Nr. 102. 9,6 % Vol. proz. Alkohol.

125 cm³ 2 n HCl + 100 cm³ H_2O + 25 cm³. Alk. (96 %) + 2,5 cm³ $CrCl_2$ IV.

t	n	v	0,4343 k
0	—	1,00	
30	344	5,45	
44	334	8,60	0,00314
59	330	11,70	0,00321
75	336	14,98	0,00359
91	334	17,70	0,00339
111	343	20,65	0,00338
131	337	23,28	0,00352
	336		0,00337

V = 38,18 cm³.
b = 764,1 mm.
ϑ = 17,6°.

Nr. 106. Normalversuch. Platinblech II aus Nr. 104.

250 cm³ 1 n HCl + 2,5 cm³ $CrCl_2$ IV.

0,4343 k = 0,00409.
n = 335.
V = 36,92 cm³.
b = 761,0 mm.
ϑ = 18,0°.

Nr. 108. Platinblech II aus Nr. 106. 19,2 % Vol. proz. Alkohol.

125 cm³ 2 n HCl + 75 cm³ H_2O + 50 cm³ Alkohol 96 % + 2,5 cm³ $CrCl_2$ IV.

t	n	v	0,4343 k
0	—	0,98	
32	346	5,82	
47	344	8,30	0,00237
62	339	10,65	0,00243
80	340	13,22	0,00243
102	340	16,17	0,00255
127	337	18,70	0,00220
152	349	21,25	0,00253
	342		0,00242

V = 37,49 cm³.
b = 760,7 mm.
ϑ = 17,6°.

Nr. 110. Normalversuch. Platinblech II aus Nr. 108.

250 cm^3 1 n HCl + 2,5 cm^3 $CrCl_2$ IV.

0,4343 k = 0,00374.
n = 336.
[V = 37,00 cm^3.]
b = 761,5 mm.
ϑ = 18,0°.

Nr. 112. Platinblech aus Nr. 110. 28,8 %. Vol. proz. Alkohol.

125 cm^3 2 n HCl + 50 cm^3 H_2O + 75 cm^3 Alkohol 96 % + 2,5 cm^3 $CrCl_2$ IV.

t	n	v	0,4343 k
0	—	0,60	
41	335	5,57	
58	324	7,92	0,00207
73	326	9,84	0,00206
101	342	13,27	0,00219
121	334	15,40	0,00216
146	326	17,68	0,00206
	331		0,00211

V = 35,81 cm^3.
b = 757,7 mm.
ϑ = 16,4°.

Nr. 114. Normalversuch. Platinblech aus Nr. 112.

250 cm^3 1 n HCl + 2,5 cm^3 $CrCl_2$ IV.

0,4343 k = 0,00372.
n = 338.
V = 34,35 cm^3.
b = 765,5 mm.
ϑ = 14,2°.

Nr. 116. Platinblech aus Nr. 114. 48 % Vol. proz. Alkohol.

125 cm^3 2 n HCl + 125 cm^3 Alkohol 96 % + 2,5 cm^3 $CrCl_2$ IV.

t	n	v	0,4343 k
0	—	1,40	
35	333	5,50	
50	340	7,50	0,00193
68	327	9,65	0,00185
88	348	11,90	0,00190
121	316	15,22	0,00190
151	325	17,78	0,00185
	332		0,00189

V = 36,53 cm^3.
b = 763,3 mm.
ϑ = 15,8°.

Nr. 119. Normalversuch. Platinblech II aus Nr. 116. 250 cm^3 1 n HCl + 2,5 cm^3 $CrCl_2$ IV.

$$0{,}4343\ k = 0{,}00365.$$
$$n = 339.$$
$$V = 36{,}29\ cm^3.$$
$$b = 765{,}8\ mm.$$
$$\vartheta = 15{,}0^{\circ}.$$

In der letzten Rubrik der Tabelle 10 findet man den relativen Wert der Konstante, wenn man diese für den Normalversuch = 100 setzt. Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß *die Konstante fällt, doch viel langsamer, als der Alkoholgehalt wächst.* Ähnliches Resultat hat Lenz gefunden, als er die Geschwindigkeit der *Diffusion* bei Zusatz von Nichtelektrolyten studierte [1].

Tabelle 10.

Nr.	Abs. Alk. % n. Vol.	Molarität des Alk. in Lit. d. Lös.	0,4343 k beob.	0,4343 k korr.	Sinken der Konst. um	Relative Konstante
Norm. 102	0	0	0,00429	0,00429	—	100
104	9,6	1,65	0,00337	0,00347	19,1 %	80,9
Norm. 106	0	0	0,00409	—	—	—
Norm. 106	0	0	0,00409	0,00409	—	—
108	19,2	3,30	0,00242	0,00260	36,4 %	63,6
Norm. 110	0	0	0,00374	—	—	—
Norm. 110	0	0	0,00374	0,00374	—	—
112	28,8	4,95	0,00211	0,00212	43,3 %	56,7
Norm. 114	0	0	0,00372	—	—	—
Norm. 114	0	0	0,00372	0,00372	—	—
116	48,0	8,25	0,00189	0,00193	48,1 %	51,9
Norm. 119	0	0	0,00365	—	—	—

[1] Mém. de l'Ac. de St. Petersbourg [7], **30,** 57 (1882).

Eine Angabe über die Beziehungen zwischen der Diffusionskonstante D und dem Gehalte an Nichtelektrolyten finden wir in der Literatur bei S. Arrhenius [1]; er stellte eine Interpolationsgleichung auf:

$$\text{VIII} \qquad D = D_0 \left(1 - \frac{\alpha}{2} m\right)^2 ,$$

in welcher D_0- die Diffusionskonstante in reinem Wasser, D- eine solche nach dem Zusatz eines Nichtelektrolyten, m- die Molarität des zugesetzten Nichtleiters und α- eine für den Nichtleiter charakteristische Konstante bedeutet. Letztere hängt nicht von dem diffundierenden Körper ab, insofern dieser ein starker Elektrolyt ist. So fand S. Arrhenius für NaCl in 1 n-Lösung bei Alkoholzusatz (von $^1/_2$ bis 4 molar) $\alpha = 0{,}133$ (Temp. 12°) [2], und für NaOH in $^1/_2$ n-Lösung $\alpha = 0{,}125$ (Temp. 12°) und für NH_3 in 1 n-Lösung $\alpha = 0{,}128$ (Temp. 12°) auch bei Zusatz von Alkohol. Aus den Lenz'schen Versuchen berechnete S. Arrhenius: für $^1/_2$ n KJ $\alpha = 0{,}121$ (Temp. 18°), für $^1/_2$ n NaJ $\alpha = 0{,}132$ (Temp. 18°), für $^1/_2$ n CdJ_2 $\alpha = 0{,}128$; die schwer dissociierbaren Elektrolyte geben ein etwas höheres α, so ist für 1 n-Essigsäure $\alpha = 0{,}155$ (Temp. 12°). Diese Werte von α beziehen sich natürlich auf den Fall, daß der zugesetzte Nichtleiter Alkohol ist.

Nach der Nernst'schen Auffassung (vergl. Einleitung) soll der Vorgang der $CrCl_2$-Zersetzung am Platinbleche ein Diffusionsprozeß sein und nach dem Cap. 14 ist er nur von der Diffusion abhängig; die Geschwindigkeitskonstante 0,4343 k kann darum

[1] Zeit. phys. Chem. **X**, 56 (1892).

[2] α verschiebt sich ein wenig mit Temperatur.

der Diffusionskonstante D des Chromchlorürs proportional sein :

$$\text{IX} \qquad \frac{0{,}4343\,k}{0{,}4343\,k_0} = \frac{D}{D_0} \quad ,$$

wo sich $0{,}4343\,k_0$ und D^0 auf die reine Reaktionsflüssigkeit (ohne Zusatz), dagegen $0{,}4343\,k$ und D auf die Reaktionsflüssigkeiten mit Zusatz von Alkohol beziehen. Setzen wir die Gleichung IX in die Gleichung VIII und stellen wir unter $0{,}4343\,k$ und m die entsprechenden Werte aus der Tabelle 10 ein, so bekommen wir für α :

Tabelle 11.

Nr.	m	α (bei 25°)
104	1,65	0,123
108	3,30	0,122
112	4,95	0,195
116	8,25	0,130

Wenn man ins Auge faßt, daß die Arrheniussche Gleichung VIII eine Interpolationsgleichung ist und, wie ihr Verfasser ausdrücklich betont, sich nur auf niedrigere Molaritäten von Alkohol (bis zu ung. 4 molar) streng bezieht, so sollte man eigentlich nur die beiden ersten Werte für α aus der Tabelle 11 in Betracht ziehen ; dann ist *die Übereinstimmung der α-Werte für die reinen Diffusionsvorgänge und für die $CrCl_2$-Zersetzung am Platinbleche als auffallend gut zu betrachten. Es hat sich hiermit für unseren Fall nochmals gezeigt, daß für ihn die Nernstsche Auffassung der Vorgänge in heterogenen Systemen gilt.*

Eines kann ich nicht unerwähnt lassen. Die Pro-

portionalität zwischen Diffusionskonstante D und der Geschwindigkeitskonstante 0,4343 k, wie sie die Gleichung II ausdrückt, war bis jetzt experimentell nicht bewiesen. E. Brunner schreibt [1]: « Ob sie (die Geschwindigkeitskonstante 0,4343 k) ihr (der Diffusionskonstante D) proportional ist oder schwächer mit ihr ansteigt, konnte nicht sichergestellt werden ; daß sie ihr parallel geht, wird dadurch bewiesen » u. s. w. Durch die α-Werte resp. durch Gleichung IX wurde hier also wohl *zum ersten Male ein experimenteller Beweis einer Proportionalität zwischen 0,4343 k und D beigebracht.*

Zusatz von Rohrzucker. Da der Rohrzucker von Säure invertiert wird und so eine Veränderung des Mediums während des Versuches eintritt, so suchte man die Zuckerlösung vor Beginn des Versuches zu invertieren. Zu diesem Zwecke ließ man die Reaktionsflüssigkeit nach der Bereitung 27 Stunden bei Zimmertemperatur stehen. Es wurden die Versuche Nr. 88, 90, 92, 94, 96, 98 und 100 ausgeführt.

Nr. 88. Normalversuch. Platinblech II frisch mit H_2SO_4 erhitzt.

250 cm³ 1 n HCl + 7 cm³ $CrCl_2$ III.

0,4343 k = 0,00484.
n = 332.
V = 25,27 cm³.
b = 753,0 mm.
θ = 15,2°.

Nr. 90. Platinblech II aus Nr. 88. 20 % (nach Gew.) Zucker.

83 cm³ 3 n HCl + 167 cm³ Lösung mit 50 g. Zucker + 7 cm³ $CrCl_2$ III.

t	n	v	0,4343 k
0	—	0,54	
56	344	4,08	
74	329	5,69	0,00258
94	331	7,40	0,00278
114	346	8,98	0,00292

[1] Zeit. phys. Chem. **47**, 101 (1904.)

143	326	11,00	0,00305
173	326	12,70	0,00306
	337		0,00288

V = 19,92 cm³.
b = 753,9 mm.
ϑ = 15,3°.

Nr. 92. Normalversuch. Platinblech II aus Nr. 90.

250 cm³ 1 n HCl + 7 cm³ $CrCl_2$ III.

0,4343 k = 0,00454.
n = 339.
V = 22,57 cm³.
b = 758,4 mm.
ϑ = 15,2°.

Nr. 94. Platinblech II aus Nr. 92. 10 % (n. Gew.) Zucker.

83 cm³ 3 n HCl + 167 cm³. Lösung mit 25 g. Zucker + 7 cm³ $CrCl_2$ III.

t	n	v	0,4343 k
0	—	0,27	
44	339	4,02	
59	324	5,87	0,00322
74	342	7,54	0,00325
92	327	9,38	0,00338
112	335	11,27	0,00365
132	345	12,90	0,00378
155	327	14,42	0,00362
	334		0,00348

V = 21,60 cm³.
b = 753,2 mm.
ϑ = 15,2°.

Nr. 96. Normalversuch. Platinblech II aus Nr. 94.

250 cm³ 1 n HCl + 7 cm³ $CrCl_2$ III.

0,4343 k = 0,00453.
n = 337.
V = 19,75 cm³.
b = 752,6 mm.
ϑ = 15,8°.

Nr. 98. Platinblech II aus Nr. 96. 40 % (n. Gew.) Zucker.

83 cm³ 3 n HCl + 167 cm³ Lösung mit 100 g. Zucker + 7 cm³ $CrCl_2$ III.

t	n	v	0,4343 k
0	—	0,48	
93	333	3,43	
123	332	4,79	0,00202
158	333	6,16	0,00203
188	336	7,28	0,00227
	333		0,00211

V = 13,88 cm³.
b = 755,9 mm.
θ = 15,8°.

Nr. 100. Normalversuch. Platinblech II aus Nr. 98. 250 cm³ 1 n HCl + 7,5 cm³ $CrCl_2$ III.

0,4343 k = 0,00452.
n = 342.
V = 10,43 cm³.
b = 763 mm.
θ = 15,8°.

In der folgenden Tabelle 12 sind die Resultate geordnet, korrigiert und aus ihnen das Sinken der Konstante resp. die relative Konstante berechnet.

Tabelle 12.

Nr.	% Zucker in Gew.	Molarität d. Zuckerlös.	0,4343 k beob.	0,4343 k korr.	Sinken der Konst.	Relative Konstante
Norm. 88	0	0	0,00484	0,00484	—	100
90	20	0,585	0,00288	0,00303	37,4 %	62,6
Norm. 92	0	0	0,00454	—	—	—
Norm. 92	0	0	0,00454	0,00454	—	—
94	10	0,292	0,00348	0,00348	23,3 %	76,7
Norm. 96	0	0	0,00453	—	—	—
Norm. 96	0	0	0,00453	0,00453	—	—
98	40	1,170	0,00211	0,00211	53,4 %	46,4
Norm. 100	0	0	0,00452	—	—	—

Durch Zuckerzusatz fällt die Konstante; auch hier ist die Abnahme kleiner als der Zuwachs der Zuckerkonzentration. Ähnliches fand S. Arrhenius[1]

[1] Loc. cit.

für den Fall der reinen Diffusion von $^4/_7$ n-NaCl bei Zuckerzusatz.

Ich habe nun, ebenso wie für den Alkoholzusatz, den α-Koeffizienten berechnet (Tabelle 13).

Tabelle 13.

Nr.	Molarität der Zuckerlösung	α (bei 25°)
94	0,292	0,861
90	0,585	0,715
98	1,170	0,545

S. Arrhenius [1] fand: für $^4/_7$ n-NaCl $\alpha = 0{,}644$ (im Mittel bei 12°), und für 1 n-NH_3 $\alpha = 0{,}644$ bei) 12°); aus Lenz'schen Versuchen berechnete er für $^1/_{200}$ n-NaCl $\alpha = 0{,}691$ (bei 25°). Wir finden demnach abermals eine, wenn auch nur ziemlich genügende, Übereinstimmung der α-Werte, was ein weiterer Beweis für die Analogie der Diffusion von z. B. NaCl mit der Zersetzung von $CrCl_2$ an Platinblech ist.

Der Vergleich der Tabellen 10 und 12 führt zu der ungefähren Berechnung, daß, bei gleicher Molarität, Zucker vier Mal so stark die Konstante erniedrigt als Alkohol.

20. Dicke δ der Diffusionsschicht.

Aus der Gleichung II (siehe Einleitung) läßt sich die Dicke δ berechnen.

X. $$\delta = \frac{D \cdot O \cdot 0{,}4343}{(0{,}4343\ k) \cdot W} .$$

[1] Loc. cit.

Die Oberfläche O des Bleches ist = 20 cm^2 ; das Volum W der Reaktionsflüssigkeit = 250-cm^3. Die Diffusionskonstante D des $CrCl_2$ ist noch nicht bestimmt ; wir setzen sie gleich der Diffusionskonstante des $BaCl_2$ oder $CaCl_2$, was nach Analogie der Formel nicht ganz unberechtigt erscheint ; kleine Abweichungen sind für die Berechnung von δ ohne Belang. Aus den Scheffer'schen Bestimmungen [1] :

	t°	d_t
$BaCl_2$	8°	0,65 $\frac{cm^2}{Tag}$
$CaCl_2$	9°	0,68 »

berechnet sich mit Hilfe der Gleichung [2] :

$$d_{25} = d_t[1 + 0{,}024\ (25 - t°)]$$

die Diffusionskonstante bei 25°. Um aus $\frac{cm^2}{Tag}$ in $\frac{cm^2}{Minute}$ überzugehen, dividiert man noch durch 60 × 24 und bekommt :

	D_{25}
$BaCl_2$	64×10^{-5} $\frac{cm^2}{Minute}$
$CaCl_2$	65×10^{-5} «

Eine von diesen Zahlen nehmen wir für $CrCl_2$ an.

Da in Intervallen zwischen 2 n und 5 n-HCl die Konstante 0,4343 k sich schon wenig ändert, also von der HCl-Konzentration fast unabhängig bleibt, so berechnen wir δ eben für dieses Intervall (vergl. Tabelle 5) :

[1] Zeit. phys. Chem. **2,** 390 (1888).
[2] W. Nernst, Zeit. phys. Chem. **2,** 627 (1888).

In 5 n HCl	δ = 0,052 mm	
In 3 n HCl	δ = 0,049 mm	
In 2 n HCl	δ = 0,050 mm	
Im Mittel	δ = 0,051 mm	bei n = 330

Diese Zahl stimmt mit den von anderen Autoren berechneten Werten überein, wie aus der folgenden, ziemlich vollständigen Übersicht leicht zu ersehen ist.

So fand E. Brunner bei Auflösungen [1] von :

	δ		
Benzoësäure in Wasser . .	0,025	mm	(n = 150)
MgO in Benzoësäurelösung.	0,029	»	»
MgO in Essigsäurelösung .	0,028	»	»
MgO in Salzsäure + $MgCl_2$.	0,047	»	»
Marmor in Salzsäure . .	0,034	»	»
Mg in Salzsäure	0,049	»	»
Mg in Benzoësäurelösung .	0,0215	»	»
Jod in KJ-Lösung . . .	0,0237	»	»
Silberacetat in Wasser . .	0,035	»	»
Zn in Salzsäure [2] . . .	0,07	»	(n = 250)

bei der Elektrolyse von

Benzoësäurelösung . . .	0,031	»	»
Jod-Jodkaliumlösung [3] . .	0,028	»	(n = 280)

Ebenso haben L. Bruner und S. Tołłoczko [4] bei Auflösung von :

Gypskrystallen in Wasser .	0,05	mm	(n = 280)
NaCl Krystallen in Wasser	0,077	»	»

[1] Zeit. phys. Chem. **47,** 99 (1904).
[2] Zeit. phys. Chem. **51,** 95 (1905).
[3] Zeit. phys. Chem. **58,** 1 (1907).
[4] Zeit. anorg. Chem. **35,** 39, und **56,** 58 (1907).

gefunden. W. Nernst und E. S. Merriam [1] bestimmten δ bei

Reststromuntersuchungen zu 0,076 mm (n = 280)

O. Sackur [2] hat im Prozesse der anodischen Auflösung von Wasserstoff . . . 0,065 mm (n = 120) gefunden. F. Weigert [3] berechnete δ beim Studium über die Wirkung der

Depolarisatoren zu . . . 0,042 mm (n = 250)

J. Teletow [4] hat δ beim Prozesse der

H_2O_2 Zersetzung am Platinbleche zu . . . . . 0,014 mm (n = 250)

gefunden.

Die Schichtdicke δ verändert sich, wie schon im Kapitel 14 geäußert wurde, vermutlich gar nicht oder nur in unmerklicher Weise, wenn die Temperatur sich ändert. Der Grund liegt gewissermaßen *in der Unabhängigkeit des δ von der inneren Reibung*. Betrachten wir eine sehr dünne Schicht in einer Flüssigkeit, die durch einen Flügelrührer in Bewegung gesetzt ist. Diese Schicht wird von der angrenzenden, innen liegenden Schicht fortgetrieben, dagegen von der außen liegenden zurückgehalten. Wird nun jetzt die innere Reibung der Flüssigkeit vergrößert, so vergrößern sich die reibenden Kräfte im gleichen Maße an beiden Seiten der betrachtenden Schicht und alles bleibt wie früher. Dieser Befund steht auch im vollsten Einklange mit den Resultaten der Kap. 19 über den Einfluß des Alkoholzusatzes. Da die Gleichung IX als direkt durch Experimente

[1] Zeit. phys. Chem. **53,** 239 (1905).
[2] Zeit. phys. Chem. **54,** 644 (1906).
[3] Zeit. phys. Chem. **60,** 518.
[4] Dissertation. Loc. cit.

bewiesen angesehen werden muß, so folgt aus ihr und aus der Gleichung II, daß *die Schichtdicke* δ bei verschiedenem Alkoholzusatz, also *bei verschiedener innerer Reibung konstant bleibt oder höchstens unterhalb der Versuchsfehler sich verändert.* Es wäre wünschenswert, diesen wichtigen Schluß durch neue Tatsachen zu bekräftigen.

21. Gifte.

In der Abhandlung von G. Bredig und R. Müller v. Berneck [1] « Über anorganische Fermente » ist eine Analogie zwischen kolloidaler Platinlösung und organischen Fermenten gerade in der *Lähmung der Katalyse durch gewisse Zusätze*, wie H_2S, HCN, Sublimat, CO u. s. w. hervorgehoben und diese Zusätze als «Gifte», bezeichnet worden. Daß solche Zusätze auch auf andere Platinformen lähmend wirken, war für einige Fälle längst bekannt; z. B. beobachtete Faraday [2], daß ein H_2S oder CS_2 enthaltendes Knallgasgemisch nicht mehr von Platinblech katalysiert wird; ebenso wirken nach Faradey [3] CO, C_2H_4, PH_3. Ähnlich haben G. Lunge und E. Harbeck [4] gefunden, daß auf ein durch CO verunreinigtes Gasgemisch von H_2 und Äthylen Platinmohr nicht mehr unter Bildung von Äthan katalysierend einwirkt. Auch ist daran zu erinnern, mit welchen Schwierigkeiten die Technik des Kontaktschwefelsäureprozesses zu kämpfen hatte, um die auf Platinschwamm schädlich wirkenden

[1] Zeit. phys. Chem. **31,** 258 (1899).
[2] G. Bredig. Anorganische Fermente, 66.
[3] G. Bredig, Anorgan. Ferm. 78.
[4] Zeit. anorg. Chem. **16,** 31 (1898).

Arsenverbindungen aus den Pyritgasen zu entfernen. Gleichfalls vergiftungsfähig zeigte sich platiniertes Platinblech, was bei den elektrolytischen Prozessen in einigen Fällen beobachtet worden ist; so ist von C. J. Thatcher [1] bei der Elektrolyse von Thiosulfatlösung eine « Vergiftung » von platiniertem Platinblech durch $HgCl_2$ und $Hg(CN)_2$ beobachtet worden. Es war für mich sehr wünschenswert, die als « *Platingifte* » bekannten Zusätze auch bei meiner $CrCl_3$-Zersetzung zu studieren, obgleich auf einen Erfolg im voraus nicht zu rechnen war, weil die Gifte auf Platinmohr weniger als auf kolloidales Platin wirken [2] und weil das sehr stark saure Medium das Metall gegen die Vergiftung schützt (vergl. Seite 100). Doch war das Resultat wider Erwarten ein sehr günstiges. Zur Untersuchung wurden H_2S, HCN. Jod, CO und $HgCl_2$ herangezogen.

Die in Kapitel 10 erwähnte stetige Abnahme der katalytischen Aktivität des Platinbleches ist vielleicht auf die in den Reagenzien oder im Wasserstoffgase vorhandenen Spuren von Giften zurückzuführen.

« Vergiftete » Platinbleche wurden durch Erwärmen in konz. H_2SO_4 reaktiviert (Kap. 10), wobei das Platinblech seine frühere Aktivität fast völlig wieder erlangte (vgl. Kap. 24).

Wirkung des Trocknens.

Da bei einigen Versuchen über Vergiftung des Platinbleches das letztere in der Laboratoriumsluft fast zur Trockenheit gebracht wurde, so habe ich durch zwei Versuche festgestellt, ob die Berührung

[1] Zeit. phys. Chem. **47,** 689 (1904).
[2] G. Bredig und B. Müller v. Berneck. Loc. cit. 332.

mit Luft bereits vergiftend auf Platin einwirkt. Das Trocknen geschah während einer Stunde in einem Becherglase über granuliertem $CaCl_2$, und zwar im Versuche Nr. 196 bei gewöhnlicher Temperatur, in Nr. 195 bei 100° (das Becherglas stand im Wasserbade).

Nr. 196. Platinblech II getrocknet über geschm. $CaCl_2$ bei gewöhnlicher Temperatur während 1 Stunde.

250 cm^3 1 n HCl + 2,5 cm^3 $CrCl_2$ IV.

t	n	v	0,4343 k
0	—	0,50	
46	341	8,12	
58	347	10,30	0,00452
70	337	12,01	0,00398
85	346	13,88	0,00393
	343		0,00414

V = 26,72 cm^3.
b = 743,5 mm.
ϑ^0 = 12,5.

Nr. 195. Platinblech I bei 100° während 1 Stunde über $CaCl_2$ getrocknet.

250 cm^3 1 n HCl + 2,5 cm^3 $CrCl_2$ IV.

t	n	v	0,4343 k
0	—	0,46	
20	348	5,17	
30	333	7,46	0,00492
40	341	9,53	0,00499
60	347	13,11	0,00512
70	337	14,61	0,00514
83	346	16,30	0,00510
	342		0,00505

V = 26,55 cm^3.
b = 743,5 mm.
ϑ = 12,4°.

Der zu Nr. 196 gehörige Normalversuch Nr. 192 gab die Konstante 0,4343 k = 0,00369, also war durch die Austrocknung die Konstante sogar etwas gestiegen, vielleicht weil aus dem Platin die schädlichen Substanzen entwichen waren. Dasselbe zeigt auch der Versuch Nr. 195. Der zu diesem gehörige Normalversuch Nr. 191 ergab 0,4343 k = 0,00493, also war auch hier ein kleines Steigen der Konstante zu bemerken. Es ist noch hinzuzufügen, daß bei beiden Normalversuchen das Platinblech nicht frisch mit konzentriertem H_2SO_4 gereinigt, sondern direkt aus

früheren Versuchen entnommen worden war. Jedenfalls *büßt das Platinblech durch Austrocknen nichts an seiner Aktivität ein.*

Blausäure.

Nach Beobachtungen von G. Bredig, R. Müller v. Berneck, K. Jkeda und W. Reinders [1] lähmt HCN-Zusatz die Zersetzung des H_2O_2 durch kolloidales Platin und Gold so stark, daß 1 Mol. Blausäure in 13 Millionen Litern des Reaktionsgemisches die katalytische Wirkung auf die Hälfte herabsetzt. Viel geringer ist der Einfluß von HCN auf ausgeflocktes Platin, beziehungsweise auf Platinmohr [2]. Meine Versuche ergaben gleichfalls eine Einwirkung von HCN, wenn auch eine weniger starke. Dabei wurden aber keine Erholungserscheinungen bemerkt, wie von den oben genannten Autoren bei der Oxydationskatalyse, beispielsweise bei der Zersetzung von H_2O_2, oder bei der Knallgasreaktion ; dies ist ein Beweis, daß HCN in letzteren Reaktionen bei der « Erholung » *oxydiert* wird, was hier in der Reaktionskatalyse ausgeschlossen ist.

Die Versuche habe ich auf dreifache Weise ausgeführt, die ich als « Tauch-», « Zusatz-» und « Aufhänge- »verfahren bezeichnen möchte. Nach dem ersten wird das Platinblech in einer schwach angesäuerten KCN-Lösung eine bestimmte Zeit unter mehrmaligem Umrühren liegen gelassen, dann abgespült und zum Versuch verwendet (Nr. 145 und 154). Nach dem zweiten wird einfach KCN-Lösung zur Reaktionsflüssigkeit zugesetzt (Nr. 147, 149, 146, 148,

[1] Zeit. phys. Chem. **31,** 258 (1899) u. **37,** 1 u. 323 (1901).
[2] G. Bredig und R. Müller v. Berneck. Loc. cit. 332.

150). Nach dem Aufhängeverfahren läßt man das Blech eine gewisse Zeit in einer HCN-Atmosphäre verweilen (Nr. 153).

Tauchverfahren.

Nr. 143. Normalversuch. Platinblech I, frisch mit konzent. H_2SO_4 erhitzt.

250 cm³ 1 n HCl + 2,5 cm³ $CrCl_2$ IV.

0,4343 k = 0,00466.
n = 337.
V = 33,00 cm³.
b = 754,7 mm.
ϑ = 14,2°.

Nr. 145. Platinblech I aus Nr. 143. Verweilte 15 Min. lang in einer sauren $^1/_{25,000,000}$ n KCN-Lösung.

250 cm³ 1 n HCl + 2,5 cm³ $CrCl_2$ IV.

t	n	v	0,4343 k
0	—	0	
52	353	9,04	
62	334	11,24	0,00435
77	343	14,12	0,00430
92	337	16,70	0,00450
115	344	19,78	0,00422
	342		0,00434

V = 32,08 cm³.
b = 749,5 mm.
ϑ = 14,9°.

Im Versuch Nr. 145 ist die Konstante im Vergleich mit der aus Nr. 143 nur wie gewöhnlich (vergleiche Kapitel 10) herabgesunken; daraus geht hervor, daß $^1/_{25,000,000}$ *n HCN keinen Einfluß auf Platinblech ausübt.* Darum habe ich die HCN-Konzentration vergrößert (Nr. 154).

Nr. 152. Normalversuch. Platinblech II.

250 cm³ 1 n HCl + 2,5 cm³ $CrCl_2$ IV.

Nr. 154. Platinblech II aus Nr. 152 war in mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuerter $^1/_{100}$ n KCN-Lösung durch 3 St. liegen gelassen.

250 cm³ 1 n HCl + 2,5 cm³ $CrCl_2$ IV.

0,4343 k = 0,00380.
n = 342.
V = 31,94 cm°.
b = 761,3 mm.
θ = 15,2°.

t	n	v	0,4343 k
0	—	—	
19	346	0,85	
56	327	2,41	0,00061

Nach 27-stündigem Stehen ohne Rühren.

0	334	13,98	
15	327	15,78	0,00305
35	348	17,25	0,00206

Nach weiteren 16 Stunden ohne Rühren.

0	343	22,70	
30	346	24,20	0,00254
60	332	25,21	0,00201

[V = 32,00 cm³.]
b = 760,4 mm.
θ = 15,1°.

Da die Reaktion im Versuch Nr. 154 zu langsam vor sich ging, so unterbrach ich ihn durch zwei länger dauernde Perioden, in welchen der Rührer stillstand. Die anfängliche Konstante 0,00061 wird nicht in Betracht gezogen, da sie, wie es bei allen anderen Versuchen der Fall ist, immer einen niedrigeren Wert hat. Auch sind die ersten Konstanten nach der Ruhezeit nicht maßgebend; ihr größerer Wert rührt von der Mehrentwicklung des im übersättigten Zustande gelöst gewesenen Wasserstoffgases her. Die zweite Konstante 0,00206 ist gegen 0,00380 (im Normalversuche Nr. 152) um ungefähr 40 % gefallen. *Das Platinblech war vergiftet. Es erholte sich jedoch nicht,* was aus der Unveränderlichkeit der Konstante nach weiteren 16 Stunden Ruhezeit folgt (0,00201 gegen 0,00206).

Zusatzverfahren.

Nr. 145 (s. oben). Platinblech I (wurde als Normalversuch angesehen, da die Konstante sich nicht verändert hatte).

$$0{,}4343\ k = 0{,}00434$$

Nr. 147. Platinblech I aus Nr. 145. In der Reaktionsflüssigkeit: $^1/_{2{,}500{,}000}$ n HCN.

250 cm³ 1 n HCl + 1 cm³ $^1/_{10{,}000}$ n KCN, dann ½ Stunde gerührt und nachher 2,5 cm³ $CrCl^o$ IV zugesetzt.

t	n	v	0,4343 k
0	—	0,6	
36	359	7,68	
46	338	9,82	0,00409
58	318	12,10	0,00403
	339		0,00406

V = 31,50 cm³.
b = 748,0 mm.
θ = 14,8°.

Nr. 149. Platinblech I aus Nr. 147. In der Reaktionsflüssigkeit $^1/_{250}$ n HCN.

250 cm³ 1 n HCl + 10 cm³ $^1/_{10}$ n KCN, dann durch 45 M. gerührt und nachher 2,5 cm³ $CrCl_2$ IV zugesetzt.

t	n	v	0,4343 k
0	—	0,30	
53	338	4,97	
68	346	6,56	0,00183
85	341	8,26	0,00184
101	335	9,80	0,00191
	340		0,00186

V = 30,73 cm³.
b = 758,6 mm.
θ° = 14,8°.

Nr. 146. Normalversuch. Platinblech II.

250 cm³ 1 n HCl + 2,5 cm³ $CrCl_2$ IV.

0,4343 k = 0,00437.
n = 342.
V = 30,78 cm³.
b = 740.5 mm.
θ = 15,2°.

Nr. 148. Platinblech II aus Nr. 146. In der Reaktionsflüssigkeit $^1/_{250{,}000}$ n HCN.

250 cm³ 1 n HCl + 1 cm³ $^1/_{1000}$ n KCN; durch $^1/_2$ St. gerührt, dann 2,5 cm³ $CrCl_2$ IV zugesetzt.

t	n	v	0,4343 k
0	—	1,20	
29	336	5,67	
37	359	7,51	0,00391
47	338	9,80	0,00425

59	318	12,23	0,00416
	338		0,00410

[V = 32,10 cm³.]
b = 748,0 mm.
θ = 14,9°.

Nr. 150. Platinblech II aus Nr. 148. In der Reaktionsflüssigkeit $^1/_{2500}$ n HCN.

250 cm³ 1 n HCl + 1 cm³ $^1/_{10}$ n KC_N, durch 45 Min. gerührt, dann 2,5 cm³ $CrCl_2$ IV zugesetzt.

t	n	v	0,4343 k
0	—	0,80	
42	340	8,08	
52	338	9,80	0,00329
67	346	12,45	0,00375
82	341	14,85	0,00387
98	335	16,87	0,00349
	340		0,00360

V = 31,62 cm³.
b = 758,6 mm.
θ = 15,2°.

Der Übersichtlichkeit wegen sind die Resultate in der folgenden Tabelle 14 zusammengestellt:

Tabelle 14.

Nr.	Platinblech	Normalität HCN in Reaktionsflüssigkeit	0,4343 k	Abfall
145	I	0	0,00434	—
147	I	$^1/_{2,500,000}$	0,00406	6,5 %
149	I	$^1/_{250}$	0,00186	54,2 %
146	II	0	0,00437	—
148	II	$^1/_{250,000}$	0,00410	6,2 %
150	II	$^1/_{2,500}$	0,00360	12,2 %

In Normalitäten $^1/_{2,500,000}$ und $^1/_{250,000}$ n wirkt HCN gar nicht, denn die Erniedrigung um 6 % muß auf die gewöhnliche (vgl. Kapitel 10) spontane Vergiftung zurückgeführt werden; erst $^1/_{250}$ n *HCN bringt die Konstante auf die Hälfte herunter.* Von Erholungserscheinungen ist auch hier nichts Sicheres zu bemerken.

Aufhängeverfahren.

Nr. 151. Normalversuch. Platinblech I.

250 cm³ 1 n HCl + 2,5 cm³ $CrCl_2$ IV.

0,4343 k = 0,00250.
n = 340.
V = 33,40 cm³.
b = 761,3 mm.
θ = 15,0°.

Nr. 153. Platinblech I aus Nr. 151, in einer HCN-Atmosphäre während 135 Min. gehalten.

250 cm³ 1 n HCl + 2,5 cm³ $CrCl_2$ IV.

t	n	v	0,4343 k
0	—	—	
19	346	— 0,40	
57	327	0,40	0,00029
Nach 27 St. ohne Rühren.			
0	334	11,65	
17	328	12,40	0,00096
37	348	13,00	0,00068
Nach weiteren 16 St. ohne Rühren.			
0	343	17,90	
34	346	18,84	0,00089
79	350	19,85	0,00077

[V = 32,00 cm³.]
b = 764 mm.
θ = 14,8°.

Der Versuch Nr. 153 wurde gleichzeitig mit dem Versuch Nr. 154 ausgeführt; es gelten hier dieselben Bemerkungen wie dort. Wie man sieht, *war das*

Platinblech vergiftet. Der Abfall von 0,00250 (Nr. 151) auf 0,00068 (Nr. 153) beträgt 72,8 % und verändert sich fast nicht nach weiteren 16 Stunden.

Schwefelwasserstoff.

Sehr stark, obgleich nicht so wie HCN, wirkt H_2S auf kolloidales Platin und verursacht nach G. Bredig und R. Müller von Berneck [1] in einer Verdünnung von $^1/_{345,000}$ Mol pro Liter eine starke Verzögerung der Platinkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds. Nach Faraday wird ein mit H_2S verunreinigtes Knallgasgemisch nicht mehr durch Platinmetallblech katalysiert.

Ebenfalls lähmend, doch lange nicht so stark, wie bei der Katalyse mit *kolloidalem* Platin, wirkte H_2S auf das *platinierte Platinblech* bei der $CrCl_2$-Katalyse. Er gehört also zu den ausgeprägten Platingiften auch bei der Reduktionskatalyse. Es wurden, wie mit HCN, drei Reihen von Versuchen ausgeführt: nach dem Tauch-, Zusatz- und Aufhängeverfahren. Die erste und dritte Methode haben eigentlich einen mehr qualitativen, vergleichenden Charakter, denn in der ersten Methode hat nicht nur die H_2S-Konzentration und die Zeit einen entscheidenden Einfluß, sondern auch die Heftigkeit des Durchrührens. Die dritte Methode leitet sich eigentlich von der ersten ab, da das Blech im feuchten Zustande in Berührung mit H_2S gebracht wurde; es bildete sich am Platinbleche eine Schicht von verdünnter H_2S-Lösung. Das Aufhängeverfahren wurde so ausgeführt, daß man unter einer Glas-Glocke das Blech aufhing und darauf H_2S aus Na_2S und Salzsäure entwickelte.

[1] Zeit. phys. Chem. **31**, 258 (1899).

Platinblech zeigte sich nach allen drei Methoden « vergiftet ». Die Wirkung des Giftes scheint sich schnell einzustellen, denn man beobachtete kein stetiges Sinken der Konstante während eines Versuches. *Auch hier wurde keine Erholungserscheinung beobachtet.*

Tauchverfahren.

Nr.164. Normalversuch. Platinblech II, frisch mit konz. H_2SO_4 erhitzt.

250 cm³ 1 n HCl + 2,5 cm³ $CrCl_2$ IV.

0,4343 k = 0,00371.
n = 340.
[V = 32,00 cm³.]
b = 745,5 mm.
ϑ = 14,9°.

Nr. 166. Platinblech II aus Nr. 164. Während ½ Stunde in einer mit HCl angesäuerten $^1/_{5000}$ n Na_2S-Lösung unter öfterem Umrühren liegen gelassen.

250 cm³ 1 n HCl + 2,5 $CrCl_2$ IV.

t	n	v	0,4343 k
0	—	1,0	
37	336	5,42	
47	334	7,30	0,00326
57	342	9,13	0,00342
69	337	11,20	0,00352
84	340	13,68	0,00378
104	332	16,53	0,00379
	337		0,00359

V = 31,46 cm³.
b = 746,5 mm.
ϑ = 14,6°.

Nr.163. Normalversuch. Platinblech I, frisch mit H_2SO_4 behandelt.

250 cm³ 1 n HCl + 2,5 cm³ $CrCl_2$ IV.

Nr. 165. Platinblech I aus 163, während ½ Stunde in einer mit HCl angesäuerten $^1/_{1250}$ n Na_2S-Lösung unter öfterem Umrühren gelassen.

250 cm³ 1 n + 2,5 cm³ $CrCl_2$ IV.

0,4343 k = 0,00508.
n = 335.
[V = 29,60 cm³.]
b = 745,5 mm.
ϑ = 14,8°.

t	n	v	0,4343 k
0	—	0,48	
44	342	10,38	
55	342	12,60	0,00468
68	337	14,82	0,00449
82	340	16,87	0,00441
102	332	19,40	0,00454
	339		0,00453

V = 30,26 cm³.
b = 746,5 mm.
ϑ = 14,4°.

Tabelle 15.

Nr.	Platinblech	Normalität H_2S	0,4343 k	Abfall
Normv. 164	II	0	0,00371	—
166	II	$^1/_{5000}$	0,00359	3,2 %
Normv. 163	I	0	0,00508	—
165	I	$^1/_{1250}$	0,00453	10,8 %

Man sieht aus der Tabelle 15, daß *erst bei Verwendung von* $^1/_{1250}$ n H_2S *eine nennenswerte Vergiftung erfolgte*, während bei kolloidalem Platin eine 10,000 mal größere Verdünnung [1] einen schon sehr großen Einfluß hatte.

Es kann nicht geleugnet werden, daß die Tauchmethode nur schwierig vergleichbare Resultate gibt, da der H_2S, um das Platinblech zu vergiften, zu ihm hindiffundieren muß, dies hängt aber vom Rühren der Flüssigkeit ab; je nach Dauer und Heftigkeit des Rührens können die Resultate für dieselbe H_2S-Lösung ganz verschieden sein.

Viel geeigneter ist daher das *Zusatzverfahren*:

[1] G. Bredig und R. Müller v. Berneck. Loc. cit.

Zusatzverfahren.

Nr. 156. Normalversuch. Platinblech II, frisch mit konz. H_2SO_4 behandelt.

250 cm³ 1 n HCl + 2,5 cm³ $CrCl_2$ IV.

0,0343 k = 0,00343.
n = 337.
V = 32,82 cm³.
b = 747,5 mm.
ϑ = 16,0°.

Nr. 158. Platinblech aus Nr. 156. In der Reaktionsflüssigkeit $^1/_{25000}$ n H_2S.

250 cm³ 1 n HCl + 1 cm³ $^1/_{100}$ n Na_2S + 2,5 cm³ $CrCl_2$ IV.

t	n	v	0,4343 k
0	—	0,80	
46	324	5,20	
59	348	7,20	0,00265
74	322	9,45	0,00281
91	349	11,76	0,00282
109	350	14,33	0,00337
129	350	16,70	0,00322
	340		0,00297

V = 31,34 cm³.
b = 745,0 mm.
ϑ = 15,0°.

Nr. 155. Normalversuch. Platinblech I, frisch mit konz. H_2SO_4 behandelt.

250 cm³ 1 n HCl + 2,5 cm³ $CrCl_2$ IV.

0,4343 k = 0,00528.
n = 334.
V = 31,53 cm³.
b = 747,5 mm.
ϑ = 15,5°.

Nr. 157. Platinblech I aus Nr. 155. In der Reaktionsflüssigkeit $^1/_{5000}$ n H_2S.

250 cm³ 1 n HCl + 5 cm³ $^1/_{100}$ n Na_2S, während 10 M. gerührt und dann 2,5 cm³ $CrCl_2$ IV zugesetzt.

t	n	v	0,4343 k
0	—	0,55	
27	338	5,16	
37	334	6,95	0,00294
49	330	8,92	0,00289
64	334	11,13	0,00284
81	330	13,41	0,00287
106	350	16,43	0,00298
128	350	18,70	0,00298
	338		0,00291

V = 32,58 cm³.
b = 745,0 mm.
ϑ = 14,8°.

Tabelle 16.

Nr.	Platinblech	Normalität des H_2S	0,4343 k	Abfall
Normv. 156	II	0	0,00343	—
158	II	$^1/_{25,000}$	0,00297	13,4 %
Normv. 155	I	0	0,00528	—
157	I	$^1/_{5000}$	0,00291	4,9 %

Hier ist *die Wirkung des H_2S eine ganz deutliche.* Die Konstante im Nr. 157 soll um etwas niedriger sein, da der sich entwickelnde Wasserstoff ein wenig H_2S mitreißt und sein Volumen vergrößert. Die Wirkung dieses Mitreißens kann jedoch nicht groß sein, denn die ganze Menge des in der Reaktionsflüssigkeit gelösten H_2S-Gases macht kaum 0,5 cm³ aus.

Aufhängeverfahren.

Nr. 160. Normalversuch. Platinblech II, frisch mit konz. H_2SO_4 behandelt.

250 cm³ 1 n HCl + 2,5 cm³ $CrCl_2$ IV.

0,4343 k = 0,00440.
n = 340.
[V = 32,10 cm³.]
b = 743,0 mm.
θ = 14,5°.

Nr. 162. Platinblech II aus Nr. 160 während 10 Min. in einer feuchten Atmosphäre von H_2S-Luft gehalten.

250 cm³ 1 n HCl + 2,5 cm³ $CrCl_2$ IV.

t	n	v	0,4343 k
0	—	0,87	
47	352	7,06	
57	340	9,07	0,00359
70	340	11,50	0,00368
85	334	13,98	0,00366
	341		0,00364

V = 32,37 cm³.
b = 741,0 mm.
θ = 14,8°.

10 Minuten langes Verweilen von feuchtem Platinblech in einer verdünnten H_2S Atmosphäre vermindert die Konstante von 0,00440 bis auf 0,00364, also um 17,3 %.

Aus allen Versuchen mit H_2S ergibt sich, daß er *das Platinblech stark vergiftet,* aber daß die Wirkung bei weitem nicht so groß ist wie bei kolloidalem Platin. Auch die Erholungserscheinungen wurden hier, wie bei kolloidalem Platin, in der Reaktion der H_2O_2-Zersetzung, in der reduzierenden Flüssigkeit nicht beobachtet.

Jod.

Nach G. Bredig und K. Jkeda [1] gehört Jod zu den stärksten Platingiften bei der H_2O_2-Katalyse. Die Verfasser machen dabei folgende Anmerkung : « Es ist dies um so sonderbarer, als bei höherer Temperatur gerade durch die katalytische Wirkung [2] von Platin die Vereinigung des Jods mit trockenem Wasserstoff zu HJ bewirkt wird ». Es wäre also die Wirkung des Jods ganz verschieden, je nachdem sich in der Reaktion Sauerstoff oder Wasserstoff entwickelt. Im ersten Falle hat das Jod giftige Eigenschaften, im zweiten kann es nach obigem keine solche besitzen.

Wie nun die folgenden zwei Versuche Nr. 169 und 170 zeigen, äußert in der Tat das Jod bei der $CrCl_3$-Katalyse absolut keine giftige Wirkung auf Platin. Die Versuche wurden so ausgeführt, daß Platinblech in einer wässrigen J + KJ-Lösung eine halbe Stunde lang gelassen, von Zeit zu Zeit bewegt, dann abgespült und sofort zum Versuch verwendet wurde.

[1] Zeit. phys. Chem. **37,** 20 (1901).
[2] M. Bodenstein, Zeit. phys. Chem. **13,** 60 (1894).

Nr. 168. Normalversuch. Platinblech II, frisch mit konz. H_2SO_4 behandelt.

250 cm³ 1 n HCl + 2,5 cm³ $CrCl_2$ IV.

0,4343 k = 0,00349.
n = 335.
V = 31,82 cm³.
b = 756,8 mm.
ϑ = 14,8°.

Nr. 167. Normalversuch. Platinblech I, frisch mit konzent. H_2SO_4 behandelt.

250 cm³ 1 n HCl + 2,5 cm³ $CrCl_2$ IV.

0,4343 k = 0,00522.
n = 338.
V = 32,00 cm³.
b = 756,8 mm.
ϑ = 14,4°.

Nr. 170. Platinblech II aus Nr. 168, während ½ Stunde in $^1/_{1000}$ n Jod-Lösung gelassen.

250 cm³ 1 n HCl + 2,5 cm³ $CrCl_2$ IV.

t	n	v	0,4343 k
0	—	1,40	
38	349	4,65	
50	340	6,71	0,00304
62	328	8,72	0,00324
74	328	10,61	0,00333
88	332	12,70	0,00350
113	350	15,90	0,00351
	338		0,00332

V = 30,20 cm³.
b = 758,0 mm.
ϑ = 14,2°.

Nr. 169. Platinblech I aus Nr. 167, während ½ Stunde in einer $^1/_{200}$ n Jod-Lösung liegen gelassen.

250 cm³ 1 n HCl + 2,5 cm³ $CrCl_2$ IV.

t	n	v	0,4343 k
0	—	0,78	
30	342	4,66	
41	345	7,58	0,00502
51	340	10,36	0,00600
61	328	12,71	0,00581
71	337	14,60	0,00530
87	332	17,04	0,00500
114	350	20,27	0,00500
	339		0,00535

V = 29,13 cm³.
b = 758,0 mm.
ϑ = 14,0°.

Im Versuch Nr. 170 ist die Konstante gegen die im Normalversuche Nr. 168 nur um etwa 5 % gesunken; es ist eben so viel, als die gewöhnliche spontane Vergiftung von Versuch zu Versuch (vergleich Kap. 10) ohne jeglichen Zusatz ausmacht. Bei der H_2O_2 Katalyse mit kolloidalem Platin genügt das Verhandensein von $^1/_{1,000,000}$ n J, um die Reaktionsgeschwindigkeit auf die Hälfte herabzusetzen [1].

Im Versuch Nr. 169 ist trotz der Vergrößerung der J-Konzentration sogar ein kleines Steigen der Konstante gegen den Normalversuch Nr. 167 zu beobachten. Es ist möglich, daß ein wenig Platin sich in der Jodlösung gelöst hatte; das gebildete Salz wurde nachher in der Lösung zu Platin reduziert, welches als Mohr die Zersetzungsgeschwindigkeit vergrößerte. G. Bredig und K. Jkeda haben die Vergiftung des Platins bei der H_2O_2-Katalyse bereits auf die Bildung einer feinen inaktiven Jodürschicht auf der Platinoberfläche zurückzuführen gesucht.

Kohlenoxyd,

gehört zu den heftigsten Blutgiften; ebenso stark wirkt es auf kolloidales Platin [2]. Nicht nur in Oxydationsreaktionen, sondern auch in Reduktionsreaktionen ist seine lähmende Wirkung beobachtet worden; so z. B. wurde sie von Faraday [3] bei der Knallgaskatalyse durch Platinblech oder von G. Lunge und E. Harbeck [4] bei der katalytischen Beschleunigung der Reaktion $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$ durch Platin-

[1] G. Bredig und K. Jkeda. Loc. cit., S. 23.
[2] G. Bredig und K. Jkeda. Loc. cit.
[3] Ostwalds Klassiker **87**, 29.
[4] Zeit. anorg. Chem. **16**, 50.

schwarz konstatiert. Letztere Autoren haben bemerkt, daß Platinschwarz, das mit CO in Berührung gebracht wurde, seine katalysierende Eigenschaft vollständig verlor, und daß 2,6 Volumprozente CO in dem Gemisch von Äthylen und Wasserstoff genügen, um die Reaktion zwischen beiden Gasen stark zu lähmen. Es ist also das *Kohlenoxyd auch bei reduzierenden Reaktionen ein Gift.* Meine beiden folgenden Versuche Nr. 175 und 176 mit $CrCl_2$-Zersetzung bestätigten dies. Dabei zeigte sich keine Erholungserscheinung wie bei der H_2O_2-Zersetzung, — ein Beweis, daß in Oxydationsreaktionen CO allmählich zu CO_2 oxydiert wird. In den Reduktionsreaktionen kann dies nicht der Fall sein, darum bleibt bei diesen das Platin dauernd vergiftet.

Die folgenden Versuche wurden so ausgeführt, daß man das Platinblech in einem Gefäße aufhängte, in welches man CO aus konzentrierter H_2SO_4 und Oxalsäure entwickelt und durch Kalilauge vom Kohlendioxyd befreit, einleitete. Die Zeitdauer der Einwirkung belief sich auf 10 Minuten. Da die Konzentrationen von CO, in beiden Gefäßen, in welchen die Platinbleche zu den Versuchen Nr. 175 und 176 aufgehängt waren, verschieden gewesen sein konnten, so sind die Resultate dieser Versuche schwer mit einander vergleichbar.

Nr. 173. Normalversuch. Platinblech I, frisch mit konzent. H_2SO_4 erhitzt.

250 cm^3 1 n HCl + 2,5 cm^3 $CrCl_2$ IV.

Nr. 175. Platinblech I aus Nr. 173. War 10 Minuten lang in Berührung mit CO-haltiger Luft gebracht.

250 cm^3 1 n HCl + 2,5 cm^3 $CrCl_2$ IV.

0,4343 k = 0,00562.
n = 342.
V = 29,10 cm³.
b = 749,0 mm.
ϑ = 14,0°.

t	n	v	0,4343 k
0	—	0,54	
28	342	4,38	
38	332	6,40	0,00370
48	340	8,40	0,00400
58	332	10,17	0,00387
68	342	11,76	0,00382
80	343	13,52	0,00386
92	337	15,06	0,00377
107	354	16,86	0,00396
	340		0,00385

V = 29,13 cm³.
b = 749,8 mm.
ϑ = 15,5°.

Nr. 174. Normalversuch. Platinblech II, frisch mit konzent. H_2SO_4 behandelt.

250 cm³ 1 n HCl + 2,5 cm³ $CrCl_2$ IV.

0,4343 k = 0,00353.
n = 342.
V = 30,60 cm³.
b = 749,0 mm.
ϑ = 14,0°.

Nr. 176. Platinblech II aus Nr. 174. War 10 Min. lang mit CO-haltiger Luft in Berührung gebracht.

250 cm³ 1 n HCl + 2,5 cm³ $CrCl_2$ IV.

t	n	v	0,4343 k
0	—	1,48	
27	342	5,50	
37	332	7,10	0,00277
47	340	8,72	0,00300
57	332	10,23	0,00299
67	342	11,60	0,00290
79	343	13,10	0,00285
91	337	14,50	0,00288
106	354	16,20	0,00307
	340		0,00292

V = 31,40 cm³.
b = 749,8 mm.
ϑ = 15,7°.

Tabelle 17.

Nr.	Platin-blech	0,4343 k	Abfall
Normv. 173	I	0,00562	—
175	I	0,00385	31,5 %
Normv. 174	II	0,00353	—
176	II	0,00292	17,3 %

Die Resultate drücken ganz deutlich aus, daß *CO auch bei Reaktionen, bei welchen sich Wasserstoff entwickelt, ein ausgeprägtes « Gift » ist.* Nach S. Lunge und Harbeck [1] bildet CO mit Pt eine chemische Verbindung ; vielleicht ist in dieser die Ursache der Vergiftung zu suchen.

Sublimat

ist eines der stärksten Gifte für das kolloidale Platin, wie von G. Bredig, R. Müller v. Berneck und K. Jkeda [2] bei der H_2O_2-Katalyse bewiesen worden ist. Ebenso hat C. J. Thatcher [3] eine Vergiftung des platinierten Platinbleches durch $HgCl_2$ und $Hg(CN)_2$ bei der Elektrolyse von Thiosulfat beobachtet.

Da $CrCl_2$ aus $HgCl_2$ sofort das Quecksilber freimacht, so wollte ich die Versuche nicht nach der Zusatzmethode anstellen, sondern mich nur mit dem Tauchverfahren begnügen, indem ich das Platinblech eine Zeitlang in $HgCl_2$-Lösung von bestimmter Konzentration liegen ließ und dann nach gutem Abspülen

[1] Loc. cit.
[2] Loc. cit.
[3] Zeit. phys. Chem. **47,** 689 (1905).

direkt zum Versuch verwendete. *Trotz der relativ enorm hohen $HgCl_2$-Konzentration, nämlich $^1/_{100}$ und $^1/_{250}$ molar, beobachtete ich gar keine Vergiftung.* Es können zwei Fälle vorliegen : entweder wirkt $HgCl_2$ auf das Platinblech nicht lähmend ein, oder es wirkt zwar, aber diese Wirkung wird sofort von der HCl in der Reaktionsflüssigkeit beseitigt. Gegen die erste Annahme spricht die oben zitierte Beobachtung von C. J. Thatcher, der übrigens mit einer neutralen Lösung arbeitete. Daß der HCl schützend gegen die Vergiftung wirken kann, beweisen die unten angeführten Versuche. Es muß somit die zweite Annahme als richtig anerkannt werden.

Nr. 182. Normalversuch. Platinblech II, frisch mit konzent. N_2SO_4 behandelt.

250 cm³ 1 n HCl + 2,5 cm³ $CrCl_2$ IV.

0,4343 k = 0,00373.
n = 336.
[V = 29,50 cm³.]
b = 741,0 mm.
ϑ = 13,8°.

Nr. 184. Platinblech II aus Nr. 182. War während ½ St. in einer $^1/_{250}$ molarer $HgCl_2$-Lösung liegen gelassen.

250 cm³ 1 n HCl + 2,5 cm³ $CrCl_2$ IV.

t	n	v	0,4343 k
0	—	1,15	
58	345	8,45	
71	332	10,50	0,00349
85	348	12,58	0,00367
97	324	14,17	0,00366
	337		0,00360

V = 29,12 cm³.
b = 743,5 mm.
ϑ = 13,7°.

Nr. 187. Normalversuch. Platinblech I, frisch mit konzent. H_2SO_4 behandelt.

250 cm³ 1 n HCl + 2,5 cm³ $CrCl_2$ IV.

Nr. 189. Platinblech I aus Nr. 187, eine ½ St. lang in $^1/_{100}$ n $HgCl_2$ liegen gelassen.

250 cm³ 1 n HCl + 2,5 cm³ $CrCl_2$ IV.

0,4343 k = 0,00517.
n = 334.
[V = 28,00 cm³.]
b = 750,0 mm.
ϑ = 13,0°.

t	n	v	0,4343 k
0	—	1,10	
29	342	5,16	
39	340	7,46	0,00455
49	331	9,77	0,00512
65	338	12,94	0,00511
79	337	15,40	0,00544
94	332	17,60	0,00543
	337		0,00513

V = 28,25 cm³.
b = 754,3 mm.
ϑ = 13,0°.

Zusammenfassung der Giftwirkung.

Es wurden HCN, H_2S, Jod, CO und $HgCl_2$ untersucht. Die stärkste Wirkung zeigte H_2S, von gar keinem Einflusse waren Jod und $HgCl_2$. In der folgenden Tabelle 18 sind die Resultate übersichtlich geordnet.

Tabelle 18.

Substanz	Giftige Wirkung	Normalität der Gifte, welche die Konstante auf die Hälfte herabsetzen: bei $CrCl_2$ Katalyse Platinmohr	bei H_2O_2 Katalyse kolloidales Platin
H_2S	Sehr starke	$^1/_{5000}$	$^1/_{345'000}$
HCN	Starke	$^1/_{250}$	$^1/_{13'000'000}$
CO	Ziemlich starke	—	—
Jod	Keine	—	$^1/_{1'000'000}$
$HgCl_2$	Keine	—	$^1/_{2'500'000}$

Die giftige Wirkung auf Platinmohr zeigt sich also erheblich schwächer als auf kolloidale Platinlösung. Diese Tatsache wurde schon von G. Bredig

und R. Müller v. Berneck konstatiert; die katalytische H_2O_2-Zersetzung bei Gegenwart von KCN ging erst dann von statten, nachdem das kolloidale Platin in Form von Flocken ausgeschieden war.

Wie schon mehrfach erwähnt wurde, ist der ziemlich starke HCl-Gehalt der Reaktionsflüssigkeit ein Schutz gegen die Wirkung des Giftes. Die normale Salzsäure wirkt ebenso, obgleich nicht so stark, wie konzentrierte H_2SO_4 (vgl. Kapitel 10). Die Versuche bestätigen dies. (Tabelle 19). Als ich mit dem Platinbleche I, das schon längere Zeit im Gebrauch war, ohne durch konzentrierte H_2SO_4 gereinigt zu sein, die Versuche Nr. 58 und 60 mit 2 und 3 n HCl angestellt hatte und dann den Normalversuch Nr. 62 wiederholte, zeigte sich die Konstante 0,00401 um vieles gegen die im Normalversuche Nr. 56 erhöht; die 2 und 3 n-HCl hatten dies bewirkt. Dasselbe sieht man in der Tabelle 5, wo zwischen den normalen Versuchen Nr. 70 und 76 kein Sinken der Konstante zu beobachten ist.

Tabelle 19.

Nr.		Normalität der HCl in Reaktionsflüssig.	0,4343 k
Normv.	56	1	0,00344
	58	2	0,00435
	60	3	0,00455
Normv.	62	1	0,00401

22. Versuche mit kolloidalem Iridium.

Angesichts dessen, daß Iridium sich als Katalysator bei der H_2O_2 Zersetzung erwiesen hat, habe ich folgende zwei Versuche Nr. 185 und Nr. 186 mit kolloi-

dalem Iridium [1], das mir zufällig zur Verfügung stand, ausgeführt. Es enthielt ungefähr 0,004 % Ir und wurde mit seinem doppelten Volumen Wasser verdünnt. Davon nahm ich zum Versuch Nr. 185 10 cm^3 und zum Versuch Nr. 186 - 15 cm^3. Die Ir-Lösung wurde zur Salzsäure zugefügt und der Versuch, wie üblich, nur ohne Platinblech ausgeführt.

Nr. 185. Mit 10 cm^3 Ir-Lösung.

250 cm^3 1 n HCl + 10 cm^3 Ir-Lösung + 2,5 cm^3 $CrCl_2$ IV.

t	n	v	0,4343 k
0	—	6,95	
12	270	10,02	
17	265	11,97	0,00706
22	265	13,82	0,00728
28	266	16,08	0,00815
35	257	18,53	0,00863
42	275	20,85	0,00941
50	275	23,24	0,01002
59	254	25,41	0,00985
	266		0,00863

V = 35,00 cm^3.
b = 747,5 mm.
ϑ = 13,8°.

Nr. 186. Mit 15 cm^3 Ir-Lösung.

250 cm^3 1 n HCl + 15 cm^3 Ir-Lösung + 2,5 cm^3 $CrCl_2$ IV.

t	n	v	0,4343 k
0	—	0,98	
8	258	6,57	
11	276	8,60	0,0142
14	282	10,64	0,0158
17	282	12,42	0,0154
21	282	14,44	0,0147
27	277	16,90	0,0141
33	277	18,87	0,0137
	276		0,0147

V = 28,32 cm^3.
b = 747,5 mm.
ϑ = 13,8°.

Wie man hier sieht, *katalysiert Iridium recht gut*: man muß also dem Iridium dieselbe Wirkung wie dem Platin bei der $CrCl_2$-Zersetzung zuerkennen. Beim Versuch war die Verdünnung der Iridium-Lösung rund 390000 Lit pro g-Atom.

[1] Das Präparat, nach dem Bredigschen Verfahren gewonnen, war mir von Herrn Dr. A. Brossa zur Verfügung gestellt, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

23. Zur Erklärung der Platinwirkung.

Man könnte die Platinwirkung damit zu erklären suchen, daß ohne Platin der in der Reaktion :

$$Cr^{\cdot\cdot} + H^{\cdot} = Cr^{\cdot\cdot\cdot} + \tfrac{1}{2} H_2$$

sich entwickelnde Wasserstoff in einen Übersättigungszustand übergeht und das weitere Fortschreiten der Reaktion hemmt ; das Platin würde dann die Übersättigung aufheben. Eine ähnliche Erklärung gab Gernez für den Fall der H_2O_2-Zersetzung, bei welcher der Sauerstoff die Flüssigkeit übersättigen soll. Nun haben G. Bredig und R. Müller v. Berneck [1] zur Genüge bewiesen, daß die Erklärungsweise von Gernez unrichtig ist. Dieselben Beweise gelten auch für meinen Fall. Übrigens folgt direkt aus Tatsachen, die T. Döring [2] beobachtet hat, erstens, daß Chromchlorür in stark salzsaurer Lösung selbst bei mehrstündigem Erhitzen auf 90° keine nennenswerte Menge Wasserstoff entwickelt, und zweitens, daß gut ausgewaschenes Siliciumdioxyd, in saurer $CrCl_2$-Lösung suspendiert, gleichfalls keine Wasserstoffentwicklung hervorbringt, was gewiß eintreten sollte, wenn es sich hier nur um einen Gasübersättigungszustand handeln würde. Man muß also die Erklärung durch Übersättigung gänzlich verlassen und zu einer andern Erklärungsweise greifen.

Es findet sich in der Literatur vielfach die Annahme, daß das erste Stadium des in einer Reaktion oder an der Kathode der elektrolytischen Zelle sich

[1] Loc. cit.

[2] Jour. f. prakt. Chem. **66**, 75 u. 97 (1902).

entwickelnden Wasserstoffs ein sog. atomarer oder in statu nascendi, oder entjonisierter (d. h. in Form von Jonen, die ihrer Ladung beraubt sind) Zustand sei. Der Übergang aus diesem atomaren in einen molekularen, gasförmigen Zustand :

$$2\,H = H_2$$

gehe aber nur messbar langsam von statten.

Diese Anschauungsweise läßt sich für meinen Fall ganz gut übertragen, wenn man annimmt, daß das erste Stadium der Einwirkung zwischen Chromojon und Wasserstoffjon zu einem Gleichgewichte :

$$\text{XI.} \qquad Cr^{\cdot\cdot} + H^{\cdot} \rightleftarrows Cr^{\cdot\cdot\cdot} + H$$

führt ; der entstandene atomare Wasserstoff befindet sich im System nicht als übersättigter, sondern als in der Flüssigkeit gelöster. Dieser ersteren Reaktion folgt eine zweite :

$$\text{XII.} \qquad 2\,H = H_2$$

die nur schwierig und träge zustande kommt. Durch die Trägheit wird aber die erstere (XI) sehr bald gehemmt. Wird nun Reaktion (XII) durch irgend welche katalytische Einflüsse begünstigt, so geht die Reaktion (XI) sogleich schnell von links nach rechts zu Ende.

Ein solches katalytisches Agens ist meines Erachtens unter andern das Platin. Nun ist es längst bekannt, daß Wasserstoff von Platin aufgenommen wird ; nach L. Mond, W. Ramsay und J. Shields[1] nimmt 1 Vol. Platinmohr 310 Vol. Wasserstoff auf ;

[1] Zeit. phys. Chem. **19,** 60 (1896).

die Platinfolie absorbiert gewöhnlich nur einige Volumina dieses Gases. Der Zustand des im Platin gelösten Wasserstoffs soll ein atomarer sein, wie von verschiedenen Forschern als eine notwendige Folge ihrer Beobachtungen angenommen worden ist. So schreibt A. Winkelmann [1]: « Es wurde deshalb die .... Formel verwendet, die der Annahme entspricht, daß eine Dissociation des Wasserstoffs eintritt und daß nur die dissociierten Moleküle des Wasserstoffs, d. h. die Atome befähigt seien, die Platinwand zu passieren ». Man kann also dasselbe, was für gasförmigen Wasserstoff bei höherer Temperatur als notwendig anerkannt ist, auch für den gelösten Wasserstoff bei niederen Temperaturen gelten lassen, nämlich daß der Wasserstoff hauptsächlich nur als atomarer in das Platinblech eindringt.

Zu demselben Resultate, wie A. Winkelmann, sind auch O. W. Richardson, Nicol und Parnell [2], sowie in Bezug auf Palladium und Wasserstoff W. Ramsay [3] und C. Hoitsema [4] gekommen.

Die Wirkung des Platins findet dadurch eine einfache Erklärung. Man kann annehmen, daß die in der Grenzschicht zwischen fester und flüssiger Phase in der Lösung befindlichen Wasserstoffatome sich im Platin lösen und dann als gasförmiger, molekularer Wasserstoff entweichen. Dieser Prozeß verläuft vielmal rascher, als die direkte Vereinigung von H-atomen zu H_2 Molekülen in der Flüssigkeit selbst, sowie auch vielmal rascher als der Diffusionsvorgang, so daß jetzt

[1] Annal. Phys. u. Chem. [4], **8**, 398.

[2] Phil. Mag. [6], **7**, 266 und **8**, 1. C.-Bl. 1904, I, 916 und 1904, II, 401.

[3] Phil. Mag. [5], **38**, 205. C.-Bl. 1894, II, 510.

[4] Zeit. phys. Chem. **17**, 1 [1895].

die Geschwindigkeit der $CrCl_2$-Zersetzung eigentlich der des Diffusionsvorganges gleich wird.

Der durch obige Erklärung geschilderte, mutmaßliche Verlauf der Platinwirkung deckt sich im einzelnen mit den Ansichten vieler anderer Autoren. Die ersten Ideen hierzu finden wir schon bei Faraday, der die Knallgaskatalyse durch Platin, als einen in Platin sich abspielenden Vorgang bezeichnet. Auch F. Haber und G. Bredig [1] sprechen von der Kathodenmetallphase bei der Elektrolyse von Säuren und Alkalien behufs Erklärung der kathodischen Metallzerstäubung. Ferner bedienen sich F. Haber [2] sowie F. Haber und R. Ruß [3] derselben Anschauung, um die Vorgänge bei der elektrolytischen Reduktion klar zu machen; in der letztgenannten Abhandlung nehmen die Autoren stillschweigend den atomaren Zustand des Wasserstoffs in der Elektrodenoberfläche an.

Dieselbe Anschauung legen F. Haber und S. Grindberg [4] einer Erklärung über elektrolytische H_2O_2-Bildung in Bezug auf Sauerstoff zu Grunde, indem sie schreiben: « ... Erscheinungen lassen sich im Zusammenhang verstehen, wenn man von der Anschauung ausgeht, daß Sauerstoff .... in der Platinoberfläche in Gestalt von Atomen gelöst ist. »

Ebenso bedient sich J. Tafel [5] der Hypothese, daß es sich bei kathodischer Wasserstoffentwicklung um Ansammlung atomaren Wasserstoffs an der Kathode handelt; der Übergang dieses atomaren in den gasför-

[1] Ber. **31,** 2741.
[2] Zeit. phys. Chem. **32,** 1900.
[3] Zeit. phys. Chem. **47,** 256 (1904).
[4] Zeit. anorg. Chem. **18,** 40 (1898).
[5] Zeit. phys. Chem. **34,** 200 (1900) und **50,** 649 (1905.

migen Wasserstoff ist ein Vorgang, « welcher meßbare Zeit braucht ».

O. Sackur [1] tut ebenfalls der Auffassung einer Spaltung von H_2-Molekülen in H-Atome im Platin Erwähnung, ohne sich vorläufig näher darüber zu verbreiten. Aus der Tatsache, daß Jod durch Zink ebenso schnell wie auf elektrolytischen Wege reduziert wird, schließt E. Brunner [2], « daß die Nichtauflösung von reinem Zink in verdünnten Säuren auf der erschwerten Bildung von molekularem Wasserstoff beruht ».

Wie man sieht, findet man die oben entwickelte Erklärung der Wirkung des Platins stückweise hie und da in der Literatur vor. Ob sie absolut richtig ist, läßt sich zur Zeit noch nicht sagen, obwohl ich dieselbe für geeignet halte, viele, zerstreut liegende Tatsachen von *einem* Gesichtspunkt aus zu erklären und Anlaß zu geben zur weiteren Erforschung von Fragen, die sich besonders mit der elektrolytischen Reduktion bzw. Oxydation beschäftigen. Über die Frage, ob der Wasserstoff einatomig frei in dem Metalle gelöst, oder ob er als ein Hydrür des Metalls chemisch gebunden auftritt, soll hier nicht weiter diskutiert werden [3].

Die Geschwindigkeit des (XII.) Vorganges hängt lediglich vom katalysierenden Metalle ab. Das Wasserstoffgas entweicht langsamer an blankem Platinbleche als an platiniertem (vergl. Kap. 11), was mit der längst bekannten Tatsache im Einklang steht, daß blankes Platinblech *weit schwerer* als platiniertes die Gasbeladung aufnimmt. Daß es sich nicht nur um die Ver-

[1] Zeit. phys. Chem. **54,** 654 (1906).
[2] Zeit. phys. Chem. **51,** 100 (1905).
[3] Vergl. A. Sieverts. Zeit. phys. Chem. **60,** 129 (1907).

größerung der wirkenden Oberfläche handelt, wurde schon früher (vergl. Kap. 11) bewiesen. Vielleicht hängt es von der *Beschaffenheit* der Oberfläche ab, wie es auch bei der elektrolytischen Reduktion des Koffeïns der Fall ist. J. Tafel [1] hat nämlich bemerkt, daß an Kathoden aus poliertem Blei die Reduktion absolut nicht eintrat, während dieselbe an Kathoden aus schwammigem Blei fast vollständig war.

Diese erschwerte Bildung von Wasserstoff hängt vielleicht mit der sogen. « Überspannung [2] » zusammen, welche an Kathoden von verschiedenen Metallen herrschen muß, damit an ihnen gasförmiger Wasserstoff sich elektrolytisch entwickeln kann. So hat W. A. Caspari [3] z. B. diese Überspannung am platinierten Platin zu 0,005 V, am Gold zu 0,02 V, am blanken Platin zu 0,09 V, am Silber zu 0,15 V, am Nickel zu 0,21 V, am Blei zu 0,46 V, am Quecksilber zu 0,78 V, bestimmt. Gerade der Umstand, daß außer Platin und Iridium, auch Gold [4] die $CrCl_2$-Zersetzung katalytisch beschleunigt, während Quecksilber diese Zersetzung gar nicht begünstigt, macht einen gewissen Parallelismus zwischen der letzteren und der Überspannung wahrscheinlich. Sie ist schon von W. Ostwald [5] sowie auch von G. Bodländer [6] als eine Verzögerung der H_2 Bildung durch das Elektrodenmaterial erklärt worden. Mit derselben Erklärung beschäftigt sich neuerdings J. Tafel [7].

[1] Zeit. phys. Chem. **34,** 190 (1900)
[2] Zeit. phys. Chem. **30,** 93 (1899).
[3] Zeit. phys. Chem. **30,** 93 (1899).
[4] Eug. Péligot. Annal. chim. phys. [3], **12,** 528 (1844).
[5] Zeit. phys. Chem. **6,** 40 (1899).
[6] Über die langsame Verbrennung. Ahrens Bibl. III, 432.
[7] Zeit. phys. Chem. **50,** 649 (1905).

Wenn man jetzt nach der Ursache der « Vergiftung » frägt, so ist in erster Linie die Anschauung von der Bildung einer unlöslichen Verbindung zwischen dem Platin und dem Gift in Erwägung zu ziehen. Diese unlösliche Substanz bedeckt zum Teil die wirksame Platinoberfläche und vermindert dadurch die Aktivität. Diese Anschauung wurde zuerst von G. Bredig und K. Ikeda [1] aufgestellt, welche fanden, daß $HgCl_2$ mit H_2O_2 sofort einen Niederschlag von Kalomel gibt, der sich auf der Platinoberfläche absetzt und sie stellenweise unwirksam macht ; ebenso führen sie die Vergiftung durch Jod und Cyanwasserstoff auf die Bildung einer unlöslichen Platinjodür bezw. cyanürschicht zurück. Den Fall der CO-Vergiftung erklären G. Lunge und E. Harbeck [2] durch vermutliche Verbindung des CO mit Pt, die « solche Stabilität besitzt, daß man sie als wirkliche chemische Verbindung aussprechen kann ». Dazu kommt noch eine von L. Mond, W. Ramsay und J. Shields [3] beobachtete Tatsache, daß die Menge des vom Platinmohr aufgenommenen Wasserstoffs « durch die Anwesenheit zufälliger Unreinigkeiten, wahrscheinlich Fett etc. stark beeinflußt wird ». Die obige Erklärung macht es verständlich, daß keiner der Prozesse in seiner Geschwindigkeit beeinträchtigt, sondern nur die wirksame Oberfläche vermindert wird.

[1] Loc. cit.
[2] Loc. cit.
[3] Zeit. phys. Chem. **19,** 60 (1896).

24. Die Abnutzung des Platinblechs.

Von der « Abnutzung » des Platinblechs schreibt J. Teletow[1] in seiner Arbeit über H_2O_2-Katalyse. Die Abnutzung soll eine dauerhafte Abnahme der Aktivität bedeuten, im Unterschiede zur zeitlichen Verminderung, sog. « Vergiftung », die durch Erhitzen in konzentrierter H_2SO_4 zu beseitigen ist, während abgenutztes Platinblech nur durch frische Platinierung zu seiner früheren Aktivität gebracht werden kann. Ich wollte prüfen, ob diese Beobachtung sich für meinen Fall bestätigen lasse; ich konnte aber eine solche « Abnutzung » in meinem Falle nicht feststellen. Zu allen 196 Versuchen habe ich das Platinblech I nur zweimal, das Platinblech II nur einmal neu platiniert. Die Versuche Nr. 21 bis Nr. 196 sind mit einer und derselben Platinierung ausgeführt worden und nur von Zeit zu Zeit wurden die Bleche in konzentrierter Schwefelsäure entgiftet. In folgender Tabelle Nr. 20 habe ich die Konstanten solcher frisch entgifteter Bleche zusammengestellt. Trotzdem die Bleche zur Ausführung von je 80 Versuchen dienten, ohne frisch platiniert zu werden, bemerkt man bei Blech I gar keine, bei Blech II nur eine untergeordnete Verminderung der Geschwindigkeitskonstante.

[1] Loc. cit., Seite 30.

Tabelle 20.

Platinblech I		Platinblech II	
Nr.	0,4343 k	Nr.	0,4343 k
26	0,00523	23	0,00457
30	0,00524	85	0,00479
34	0,00522	88	0,00484
66	0,00463	102	0,00429
89	0,00422	156	0,00343
101	0,00512	160	0,00440
103	0,00456	164	0,00371
143	0,00466	167	0,00349
155	0,00528	174	0,00353
159	0,00532	182	0,00373
163	0,00508	188	0,00346
167	0,00522		
187	0,00517		

Von einer Abnutzung ist also hier keine Rede. Ein solcher Unterschied von den Teletowschen Resultaten kann nur dadurch erklärt werden, daß sich dort das Platinblech mit Sauerstoff beladet, und daß die durch Platin okkludierten Gase erst bei höherer Temperatur entweichen (z. B. Wasserstoff bei ca. 300°). Kommt ein solches mit Sauerstoff beladenes Platin mit konzentrierter H_2SO_4 bei erhöhter Temperatur zusammen, so kann etwas Platinschwarz aufgelöst werden, besonders feinere Partikelchen, was die Verminderung der Aktivität verursachen könnte. Dieses ist aber bei einer Reduktionskatalyse nicht der Fall.

Die noch übrig bleibenden geringen Verschiedenheiten in den Konstanten der einzelnen Versuche hängen von der Dauer und der Temperatur beim Erhitzen des Bleches in konzentrierter H_2SO_4 ab.

25. Zusammenfassung der Ergebnisse.

Bei der Bearbeitung der Frage über die katalytische $CrCl_2$-Zersetzung durch Platinblech wurden folgende Resultate erhalten :

1. Es wurde die Beobachtung von R. Peters bestätigt, daß sowohl blankes wie platiniertes Platinblech die $CrCl_2$-Zersetzung katalysieren. Die katalysierende Aktivität des blanken Platinblechs ist ungefähr dreimal schwächer als die des platinierten.

2. Es wurde gefunden, daß der kinetische Verlauf des Prozesses in saurer Lösung bei allen Temperaturen zwischen 20° und 55° sich gut durch die logarithmische Gleichung, die sog. Gleichung erster Ordnung :

$$0{,}4343\ k = \frac{1}{t_2 - t_1} \log \frac{V - v_1}{V - v_2}$$

darstellen läßt.

3. Man beobachtete umgekehrte Proportionalität zwischen Flüssigkeitsvolumen und Reaktionskonstante ; dabei wurde aber unter gewissen Verhältnissen eine Abhängigkeit von der Form des Gefäßes konstatiert.

4. Es zeigte sich die für Diffusionsvorgänge charakteristische Abhängigkeit der Konstante von der Rührgeschwindigkeit ; den Rührexponenten berechnete man zu 0,85.

5. Der Temperaturkoeffizient der Geschwindigkeit in den Intervallen zwischen 25° und 55° wurde zu 2,75 % pro 1° gefunden, womit die Nernstsche Auffassung von gewissen Reaktionen in heterogenen

Systemen als Diffusionsvorgängen sich für diesen Fall bestätigte.

6. Es wurde eine Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante vom Salzsäuregehalt beobachtet, wobei ein Parallelgehen dieser beiden Größen hervortrat.

7. Zusatz von Chloriden wie KCl und $CaCl_2$ erhöht die Konstante ebenfalls. Die Wirkung von KCl zeigt sich fast gleich der von HCl; $CaCl_2$ wirkt schwächer. Ohne Säure und nur bei Gegenwart von KCl geht die Reaktion nicht vor sich.

8. Zusatz von dreiwertigem Chromisalz erniedrigt die Geschwindigkeitskonstante.

9. Die Vergrößerung der anfänglichen $CrCl_3$ Konzentration verursacht nur ein geringes Fallen der Konstante.

10. Durch Zusatz von Alkohol und von Zucker fällt die Konstante. Dieses Fallen verläuft langsamer, als das Wachsen des Alkohol- bezw. Zuckergehaltes.

11. Für den Koeffizienten α der Arrhenius'schen empirischen Gleichung wurden bei der katalytischen $CrCl_3$-Zersetzung dieselben Werte gefunden, wie bei reinen Diffusionsvorgängen der Chloride, was den gleichen Verlauf dieser beiden Prozesse bestätigt.

12. Es wurde bewiesen, daß die Geschwindigkeitskonstante 0,4343 k und die Diffusionskonstante D des $CrCl_3$ einander proportional sind.

13. Es wurde die Dicke δ der Diffusionsschicht berechnet und im Intervalle von 2 n bis 5 n Salzsäure, sowie für die Tourenzahl n = 330 durchschnittlich gleich 0,051 mm gefunden.

14. Es wurde die Wirkung der sog. « Gifte »

studiert. Als ausgeprägte Gifte bei der $CrCl_2$-Katalyse zeigten sich : H_2S, HCN und CO. Von keiner Wirkung waren : Jod und $HgCl_2$. Letzterer Stoff konnte nicht nach der Zusatzmethode geprüft werden, nach welcher er vielleicht doch giftige Wirkung gezeigt hätte.

15. Es wurde beobachtet, daß kolloidale Iridiumlösung nach derselben logarithmischen Gleichung, wie Platinblech, die $CrCl_2$-Zersetzung katalysiert.

16. Man konstatierte keine dauernde Verminderung der katalytischen Aktivität, keine sog. « Abnutzung » des Platinbleches.

Lebenslauf.

Am 25. März 1869 wurde ich Kasimir Stanislaus Jabłczynski zu Warschau als Sohn des Fabrikbesitzers Michael Jabłczynski geboren. Ich gehöre der römisch katholischen Konfession an. Nach fünfjährigem Aufenthalt im klassischen Gymnasium zu Warschau und darauffolgender privater Ausbildung trat ich im Jahre 1889 in das Zürcher Polytechnikum ein, welches ich in 6 Semestern absolvierte. Dann leitete ich ein analytisches Laboratorium in Warschau, wo ich später als Mitredaktor der chemischen Zeitschrift « Chemik Polski » wirkte. Vom Ende des Jahres 1906 an bis zum Anfang 1908 verweilte ich an der Universität Heidelberg, wo ich meine theoretischen Kenntnisse vervollständigte. Im Wintersemester 1907/8 bezog ich die Universität Freiburg (Schweiz) und bestand hier die mündliche Doktorprüfung in Chemie, Physik und Mineralogie am 26. März 1908.

Freiburg (Schweiz). — St. Paulus-Druckerei.